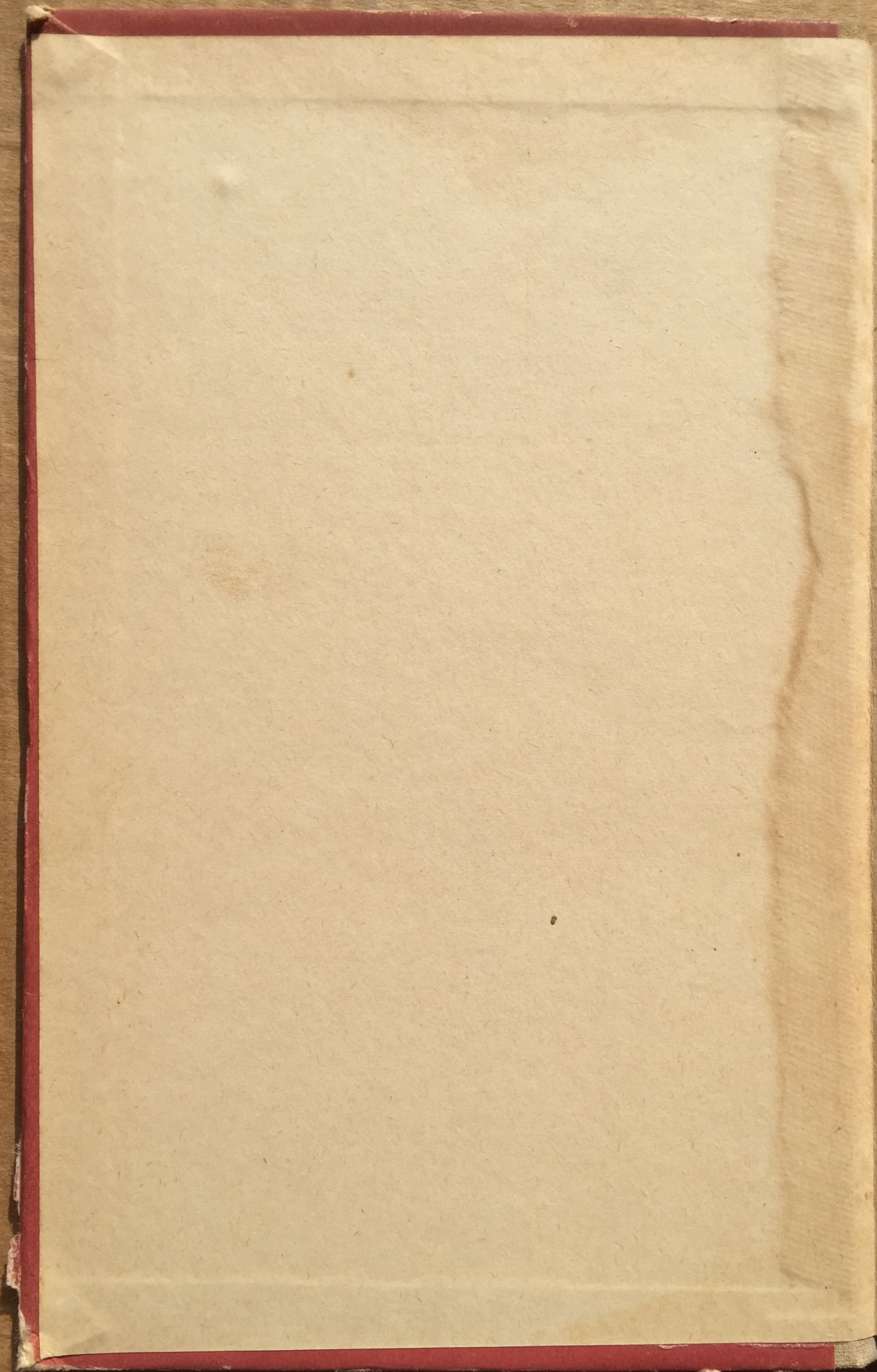


С. М. СОКОЛОВ

СУДЕБНО-
ХИМИЧЕСКАЯ
ЭКСПЕРТИЗА
Вещественных
Доказательств



Super

С

М

ВОЛО

ВЕЛ

С. М. СОКОЛОВ

СУДЕБНОХИМИЧЕСКАЯ
ЭКСПЕРТИЗА

МАТЕРИАЛОВ ДОКУМЕНТОВ,
КОПОТИ ВЫСТРЕЛА,
ВОЛОКНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ДРУГИХ
ВЕЩЕСТВЕННЫХ ДОКАЗАТЕЛЬСТВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕДИЦИНА“
МОСКВА—1964

АННОТАЦИЯ

Книга С. М. Соколова является первым руководством по судебнохимической экспертизе. В нем излагаются методики исследования вещественных доказательств, поступающих в судебнохимические лаборатории. В основу положены данные отечественной и зарубежной литературы, а также многолетний опыт автора.

В книге подробно представлены современные методы исследования ряда объектов, не представленных в учебниках судебнохимии (бумага, чернильные и карандашные штрихи, клей, следы пожара и пр.).

Книга представляет интерес также для судебномедицинских экспертов и работников органов расследования.

Стр.

12

12

12

57

64

179

184

235

235

243

246

Зак. 6

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
12	4 сверху	(НО. SO ₂ .	(НО) ₂ SO
12	15 снизу	получается сода и сульфат [натрия.	получается сода и сульфид натрия.
12	3 снизу	Сульфит же натрия с водой	сульфид же натрия с водой.
57	21 сверху	раствора гипохлорида	раствора гипохлорита
64	5 в петите	а нитрат натрия	а нитрит натрия.
179	4 снизу	и исследуют на свинец	и исследуют на сурьму и олово
184	7 сверху	в—объем всей пробы (10 мл)	в—объем всей пробы (25 мл)
235	4 снизу	(рисунок 65)	(рисунок 66)
235	2 снизу	(рисунок 66)	(рисунок 65)
243	6 сверху	протравление красителем	протравные красители.
246	8 снизу	смесью воды и селитры	смесью соды и селитры

Зак. 6423.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
-----------------------	---

ГЛАВА I.

Судебнохимическая экспертиза бумаги

§ 1. Бумага, как материал для письма, и криминалистическое значение судебнохимического исследования ее	7
Историческая справка о материалах для письма и печати	7
Криминалистическое значение судебнохимического исследования бумаги	8
§ 2. Характеристика материалов, применяемых для изготовления бумаги	9
Волокнистые вещества бумаги	10
Проклеивающие вещества	13
Наполнители	15
Состав различных сортов бумаги по волокну	15
§ 3. Сравнительное исследование бумаги	15
Механические и физические признаки	17
Установление состава бумаги по волокну	28
Установление степени отбелики сульфитной целлюлозы	35
Исследование проклейки бумаги	37
Исследование минеральных веществ бумаги	41
Схема сравнительного исследования бумаги	45
Литература	46

ГЛАВА II.

Судебнохимическая экспертиза чернильных и карандашных штрихов, оттисков штампов и печатей, вытравленного текста в документах, экспертиза по выявлению нечитаемых текстов

§ 1. Криминалистическое значение этого рода экспертиз и разрешаемые ими вопросы	48
§ 2. Краткие данные о чернилах и об их составе	49
Черные чернила	51
Цветные чернила	54
Тушь	55
§ 3. Исследование чернильных штрихов	56
Установление вида черных чернил в штрихах	56
Сравнительное исследование чернил в штрихах	58
Исследование цветной туши	85
Схема исследования чернильных штрихов	86

§ 4. К вопросу установления давности чернильных штрихов	87
§ 5. Исследование карандашных штрихов	93
Краткие данные о карандашах	93
Установление вида карандашей в штрихах	94
Сравнительное исследование штрихов	94
Схема исследования карандашных штрихов	98
§ 6. Исследование оттисков штампов, печатей и штемпелей	99
Исследование оттисков резиновых штампов и печатей и обнаружение остатков материалов, при помощи которых производился перенос оттиска	99
Исследование оттисков штемпелей на белье	105
§ 7. Установление в документах следов травления и обнаружение веществ, использованных для этой цели	107
§ 8. Выявление нечитаемых текстов	114
Выявление невидимого текста	114
Выявление выцветших, вытравленных и вытертых текстов	116
Выявление залитого текста	117
Литература	118

ГЛАВА III.

Судебнохимическая экспертиза клея

§ 1. Криминалистическое значение экспертизы клея и вопросы, разрешаемые ею	120
§ 2. Классификация клеящих веществ и характеристика некоторых из них	121
Клеи растительного происхождения	122
Клеи животного происхождения	125
§ 3. Исследование клеящих веществ	128
Установление происхождения клея	128
Химическое исследование нерастворимого в воде клея	128
Химическое исследование клея, растворимого в воде	129
Сравнительное исследование декстринового и крахмального клея и клея из муки	132
Отличие глютиновых клеев (мездровый, костный и рыбий) от казеинового	134
Сравнительное исследование неводоупорных казеиновых клеев	135
Схема исследования клея на вещественных доказательствах	135
Литература	136

ГЛАВА IV.

Судебнохимическая экспертиза огнестрельных повреждений, огнестрельного оружия и боеприпасов к нему

§ 1. Криминалистическое значение экспертизы и основные вопросы, ею разрешаемые	137
Исследование порохов, копоти выстрела и нагара в канале ствола оружия	139
§ 2. Пороха и ударные составы, применяемые для снаряжения патронов к ручному огнестрельному оружию, и их краткая характеристика	139
§ 3. Установление вида пороха	145
Обнаружение зерен дымного пороха	145
Обнаружение зерен бездымного пороха	150

Сравнительное исследование бездымных порохов	151
Схема исследования порохов	153
§ 4. Химическое исследование при установлении расстояния выстрела	155
Обнаружение копоти выстрела дымным порохом	155
Оценка реакций на копоть выстрела дымного пороха	156
Обнаружение зерен бездымного пороха (сохранивших свою форму)	157
Обнаружение копоти выстрела бездымным порохом	157
Оценка методов обнаружения составных частей копоти вы- стрела бездымным порохом	167
Схема исследования копоти выстрела	168
§ 5. Химическое исследование при установлении входного от- верстия	168
§ 6. Химическое исследование для установления в канале ство- ла оружия признаков произведенного из него выстрела	169
§ 7. К вопросу установления давности выстрела	172
§ 8. Установление вида пороха по копоти выстрела на преграде и по наличию нагара в канале ствола и в гильзе	174
§ 9. Установление использования зажигательной массы спичеч- ных головок в качестве взрывчатого вещества при стрельбе из ручного огнестрельного оружия	175
§ 10. Химическое исследование дробы и картечи	178
Краткая характеристика дробы и картечи	178
Химическое исследование дробы	179
Оценка результатов химического исследования дробы	188
§ 11. Исследование пыжей	188
Краткая характеристика пыжей	188
Принципы исследования пыжей	189
Литература	191

Г Л А В А V.

Судебнохимическая экспертиза волокнистых веществ и некоторых изделий из них

§ 1. Криминалистическое значение экспертизы и основные воп- росы, разрешаемые ею	193
§ 2. Краткие данные о некоторых волокнистых веществах, встре- чающихся в криминалистической практике	194
Природные целлюлозные волокна	195
Природные белковые волокна	197
Искусственные волокна	198
Синтетические и минеральные волокна	201
§ 3. Установление группы волокон	203
Предварительное изучение волокон в продольном положе- нии и проба на термопластичность и горение. Сухая пере- гонка	203
Химическое исследование целлюлозных и белковых волокон	204
Оценка проб и химических реакций, применяемых при уста- новлении групп волокон	206
§ 4. Установление вида целлюлозных волокон	207
Микроскопическое исследование при установлении вида во- локон	207
Химическое исследование при установлении вида целлюлоз- ных волокон	218

§ 5. Установление вида белковых волокон	223
Микроскопическое исследование	223
Химическое исследование белковых волокон	227
§ 6. Некоторые данные по исследованию синтетических волокон	228
Схема исследования волокон	233
§ 7. Исследование тканей	234
Структурные признаки тканей	234
Вид пряжи	238
Установление природы волокнистых веществ в тканях	239
Исследование окрашенных тканей по красителям. Классы красителей	241
Установления класса красителя на волокнах	243
Поверочные реакции и пробы при установлении класса красителя	247
Схема сравнительного исследования тканей	249
§ 8. Принципы исследования швейных ниток, веревок, ваты и пакли	249
Литература	253

ГЛАВА VI.

К судебнoхимической экспертизе пятен, пыли и грязи

§ 1. Исследование пятен	256
§ 2. Исследование пыли и грязи	268
Литература	269

ГЛАВА VII.

Некоторые литературные данные по вопросу возникновения пожаров и возможности проведения судебнoхимических исследований для установления причин их появления

§ 1. Пожары от непосредственного зажигания и от действия солнечной энергии	270
§ 2. Пожары от самовозгорания	273
Самовозгорание растительных продуктов	273
Самовозгорание жиров и масел	275
Самовозгорание древесины и древесного угля	276
Самовозгорание сульфидов железа и ископаемого топлива	277
Самовозгорание химических веществ	279
§ 3. Пожары от статического электричества и от взрывов газов, паров и пыли	282
Статическое электричество	282
Взрывы газов, паров и пыли	283
Литература	285
Приложение. Перечень веществ, обладающих повышенной огне-опасностью, и условия этой огнеопасности	287

До сего времени руководств для специалистов по судебнохимическому исследованию вещественных доказательств подобного профиля в отечественной литературе по существу не было. Учебники судебной химии А. В. Степанова и М. Д. Швайковой имели иное целевое назначение и не могли охватить всех видов исследований, встречающихся в практике.

Применение судебнохимических методов исследования значительно расширилось, как и круг вещественных доказательств, поступающих в судебнохимические лаборатории.

Нужда в руководстве для специалистов судебных химиков исключительно велика. В книге С. М. Соколова, одного из ведущих специалистов судебных химиков, излагаются методы судебнохимического исследования таких объектов, которые отсутствуют в учебниках судебной химии. Поэтому работу С. М. Соколова следует рассматривать как первое руководство такого рода. В основу этого руководства положен многолетний практический опыт автора.

Книга, необходимая для экспертов судебных химиков, будет также полезна судебномедицинским экспертам, криминалистам и работникам органов расследования.

Член-корреспондент АМН СССР
проф. М. И. Авдеев

ПРЕДИСЛОВИЕ

Работа экспертов-химиков по своему характеру является многогранной; наряду с исследованиями различных объектов на вещества, могущие вызвать отравление, им приходится проводить исследования и другого вида, так называемые «химико-криминалистические». Выполнением химико-криминалистических исследований занимаются эксперты-химики криминалистических учреждений Министерства юстиции и охраны общественного порядка, а также эксперты-химики некоторых судебно-медицинских учреждений.

Обобщающего пособия по методике химико-криминалистических исследований в СССР не имеется и материалы по данному вопросу рассредоточены по различным литературным источникам. Материалы, изложенные в книге А. Д. Выборновой «Судебнохимическое исследование вещественных доказательств» и в учебнике проф. М. Д. Швайковой, имеют иное назначение и иную направленность. В связи с этим нами сделана попытка объединить материалы по методике химико-криминалистических исследований в одном руководстве, используя при этом свой экспертный и педагогический опыт и некоторые, в основном предварительно проверенные, литературные данные из других областей.

Настоящее пособие не предусматривает изложение методов проведения всех могущих встречаться на практике химико-криминалистических экспертиз; в нем приводятся данные по исследованию лишь объектов, обычно поступающих на экспертизу: материалов документов, пороха и продуктов его взрывчатого превращения (копоти выстрела), клеящих и волокнистых веществ, пятен, пыли и грязи. В отношении большинства ука-

занных объектов приводится по возможности отработанная методика их химико-криминалистического исследования, в некоторых случаях дается оценка описанных реакций и предлагается примерная схема проведения исследования. По ряду же объектов (пятна, пыль, грязь) за отсутствием соответствующего материала указывается лишь на общие принципы исследования. В руководстве для ознакомления с характером объектов, подлежащих исследованию, сообщаются о них краткие соответствующие сведения, а для ознакомления с возможностями химико-криминалистических экспертиз приводится перечень вопросов, этими экспертизами разрешаемых по отдельным объектам.

и кри

Ист

Пред
ма в ра
мягкой
деревяни
териалы,
ния.

Плит
не, Древ
Ближнег
ках выд
пись), по
нения в

Глиня
ными для
шим рас
более по
был изоб
рого тыс
стеблей д
гис. Стеб
дой зеле
кие поло
дами и с

Глава I

СУДЕБНОХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА БУМАГИ

§ 1. Бумага как материал для письма и криминалистическое значение судебнохимического исследования ее

Историческая справка о материалах для письма и печати

Предшественниками бумаги как материала для письма в разные исторические периоды являлись плитки из мягкой глины, папирус, пергамент, металлические и деревянные дощечки, покрытые воском, и другие материалы, на которые можно было наносить изображения.

Плитки из глины применялись в Ассирии, Вавилоне, Древней Персии и других древнейших государствах Ближнего Востока. Письмена и изображения на плитках выдавливали клинообразными палочками (клинопись), после чего плитки обжигали и помещали для хранения в глиняные ящики.

Глиняные плитки были очень громоздкими и неудобными для переписи между лицами, разобщенными большим расстоянием, а потому позднее они были заменены более портативным материалом — папирусом. Папирус был изобретен в Египте в конце третьего, в начале второго тысячелетия до нашей эры. Его изготавливали из стеблей дикорастущего в низовьях Нила *Cyperus papyrus*. Стебли растения для этого освобождали от твердой зеленой коры, разрезали на одинаковой длины узкие полосы, которые раскладывали параллельными рядами и смачивали клеящими веществами. Затем на них

накладывали поперек ряд также параллельно расположенных полос. Приготовленные таким образом листы папируса помещали под пресс, просушивали, подвергали отделке (выравнивали и полировали) и склеивали в полосы, иногда длиной до нескольких метров. При последующем наматывании полос на стержни папирус получал вид книги — свитка.

Временами в связи с осложнениями в международных отношениях доставка папируса из основного пункта его изготовления (Египет) в Грецию, Рим и в другие страны средиземноморской культуры почти прекращалась. Вставал вопрос о замене папируса другим материалом. Таким материалом позднее и явился пергамент.

Свое название пергамент получил от города Малой Азии Пергамы, где он, согласно легенды, был изобретен. Сырьем для изготовления пергамента служили шкуры телят, ягнят или козлят, которые путем специальной обработки доводились до полной гладкости и белизны. По сравнению с папирусом пергамент являлся более ценным материалом для письма; его можно было изготовлять в любой стране, он был более прочным, не обладал ломкостью и гигроскопичностью, что позволяло брошюровать его в книги, подобные современным формам; писать можно было на обеих сторонах листа.

В древнем Риме для письма применялись дощечки, покрытые воском. Знаки на дощечки наносились заостренной палочкой (стилем). Поверхность дощечки с надписью, когда последняя была ненужна, выравнивалась обратным концом стила.

Папирус, пергамент и другие применяемые для письма материалы были или слишком громоздкими, или слишком дорогими; на смену этим материалам пришла бумага, которая была лишена указанных недостатков.

Криминалистическое значение судебнохимического исследования бумаги

Потребность в проведении судебнохимической экспертизы бумаги возникает в связи с изобличением авторов различных документов, анонимных писем, листо-

вок и т. д., а также по ряду других дел, по которым бумага является вещественным доказательством. В качестве таких вещественных доказательств могут быть бумажные пыжи от охотничьих патронов по делам об убийствах или покушениях на них, бумажные пробки от бутылок с горючим по делам о пожарах, клочки бумаги, оставленные преступником на месте происшествия, кусочки бумаги, обнаруживаемые на орудиях преступления, образцы похищенной бумаги и т. д.

Во всех этих случаях объектами для сравнительного исследования будут являться указанные вещественные доказательства, с одной стороны, и образцы бумаги, изъятые у подозреваемых, — с другой.

Необходимость в исследовании бумаги, кроме того, возникает при установлении подлинности некоторых документов, изготовляемых на материале определенного состава.

Судебнохимическим исследованием бумаги могут быть разрешены два основных вопроса.

1. Сходны ли между собой представленные образцы бумаги.

2. Каков состав бумаги заподозренного документа.

§ 2. Характеристика материалов, применяемых для изготовления бумаги

Бумага представляет собой беспорядочное переплетение (наподобие войлока) волокон преимущественно растительного происхождения. Однако не всякие волокна пригодны для выработки бумаги, для этой цели применяют такие из них, длина которых не менее чем в 30 раз превышает их ширину. Большинство писчих и печатных бумаг содержит в своем составе, кроме волокон, проклеивающие и различные минеральные вещества, так называемые наполнители.

Проклейку бумаги производят для того, чтобы не происходило расплывов наносимого на нее текста (при письме и печатании).

Наполнители вводят в бумагу с целью ее отяжеления. Наполнители же придают бумаге белизну и гладкость, снижают ее прозрачность, увеличивают мягкость и впитываемость типографских красок.

Волокнистые вещества бумаги

Наиболее ценным волокнистым материалом для изготовления бумаги являются растительные волокна тряпичной полумассы. Бумага из такого рода сырья обладает высокими качествами: она имеет большую прочность, эластичность и способна сохраняться в течение многих десятков лет.

До 50-х годов прошлого столетия волокна тряпичной полумассы являлись основным материалом для выработки бумаги. Когда этого материала для быстро развивающейся бумажной промышленности оказалось недостаточно, то для изготовления бумаги стали применять изобретенные в тот период белую древесную массу, бурую древесную массу и целлюлозу.

Тряпичная полумасса для выработки бумаги получается из тряпья путем соответствующей его обработки, вначале механической, а затем химической с помощью щелочи. В результате этой обработки волокна освобождаются от находящихся в них посторонних примесей (грязь, жиры, красящие вещества, инкрустирующие вещества и т. п.), а также расщепляются на отдельные волокна (фибриллы), которые являются более ценным материалом, чем исходные волокна.

Белая древесная масса получается механическим измельчением на специальных машинах (дефибрерах) малосмолистой хвойной древесины (ели и пихты), а в последнее время и более смолистой древесины (сосны). В незначительном количестве при выработке бумаги применяют и лиственную древесную массу (осину и тополь).

Хвойная древесная масса имеет желтовато-серый цвет. Для изготовления белых бумаг ее не применяют. Чтобы сделать хвойную древесную массу пригодной для этих целей, ее подвергают отбелке. Отбелку древесной массы производят раствором перекиси натрия или раствором бисульфита натрия; в последнее время предлагают применять также гидросульфит цинка.

Волокна белой древесной массы не имеют достаточной гибкости и длины, а поэтому из нее одной ни писчая, ни печатная бумаги не вырабатываются. Из одной белой древесной массы изготавливают главным образом оберточные бумаги и белый картон.

Бурая древесная масса получается измельчением на дифебрерах древесины хвойных пород, предварительно пропаренной в герметически закрытых котлах. При пропаривании происходит частичное выделение из древесины входящих в ее состав смолы, пектиновых и других веществ и ослабление за этот счет связи между отдельными волокнами. При размоле получается бурая длиноволокнистая масса, которую употребляют для изготовления картона и прочной оберточной бумаги; для выработки же писчих и печатных бумаг она из-за своего цвета также не применяется.

Целлюлоза представляет собой волокна древесины или соломы, освобожденные в той или иной степени от входящих в их состав так называемых инкрустирующих веществ: лигнина, смолы, жиров, гемицеллюлозы, пектиновых и других веществ. Целлюлоза может быть различных видов и сортов. В зависимости от исходного материала различают целлюлозу: древесную (хвойную и лиственную) и соломенную; в зависимости от способа получения: сульфитную и сульфатную¹, а по степени освобождения от инкрустирующих веществ: беленую, полубеленую, небеленую, мягкую и жесткую.

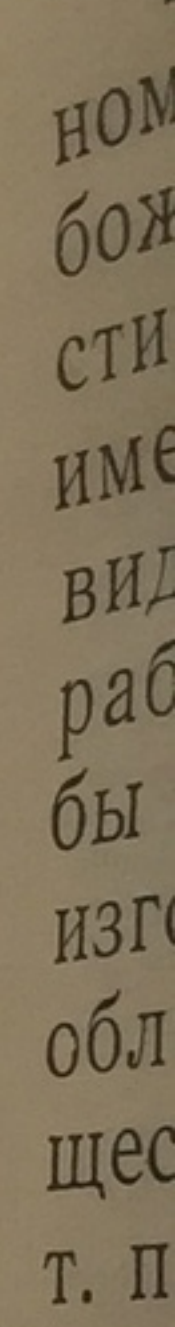
Древесная хвойная целлюлоза вырабатывается в основном из ели, иногда из пихты, а в настоящее время и из сосны; лиственная — главным образом из тополя и осины, а соломенная — из соломы ржи, пшеницы, овса и других злаков.

Сульфитная целлюлоза получается из древесины хвойных пород (ели и пихты), а также и древесины лиственных пород (тополя и осины) путем обработки этой древесины в специальных котлах так называемой варочной кислотой, содержащей в своем составе бисульфит кальция и свободную сернистую кислоту.

Сущность процесса получения сульфитной целлюлозы в основном заключается в следующем: сернистая кислота вступает в реакцию с лигнином по месту акролеинового комплекса и дает переходящее в

¹ Кроме сульфитного и сульфатного методов получения целлюлозы, существуют и другие (натронный или содовый и хлорнощелочной).

ного
для
бели
до
нит
но
бож
сти
име
вид
раб
бы
изг
обл
щес
т. п

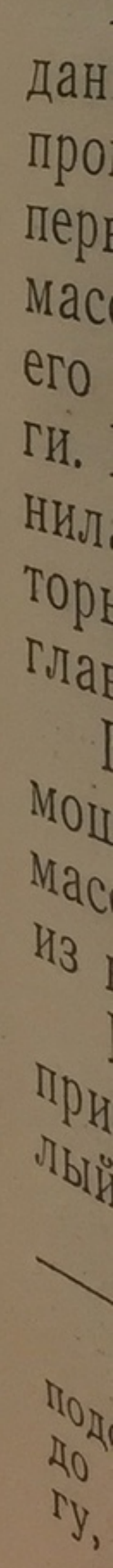


дан
про
перв
мас
его
ги.
нил
тор
гла
моц
мас
из
при
лый

под
до
гу,

дан
про
перв
мас
его
ги.
нил
тор
гла
моц
мас
из
при
лый

под
до
гу,



дан
про
перв
мас
его
ги.
нил
тор
гла
моц
мас
из
при
лый

под
до
гу,

дан
про
перв
мас
его
ги.
нил
тор
гла
моц
мас
из
при
лый

под
до
гу,

В зависимости от условий варки получается различного качества целлюлоза — от очень жесткой, идущей для изготовления особо прочных технических бумаг (кабельная, для изготовления бумажной мешочной тары), до очень мягкой, которая после отбелики может заменить тряпичную полумассу в промокательных бумагах.

Целлюлоза в процессе ее получения как по сульфитному, так и по сульфатному способу не полностью освобождается от сопровождающих ее в древесине инкрустирующих веществ, а поэтому сульфитная целлюлоза имеет серый цвет, а сульфатная — коричневатый. Такого вида целлюлоза называется технической и для выработки высоких сортов бумаги не употребляется. Чтобы техническая целлюлоза могла быть использована для изготовления указанных сортов бумаги, ее подвергают облагораживанию путем обработки отбеливающими веществами (хлорная известь, гипохлорит кальция и т. п.), после чего она принимает стабильный белый цвет.

Проклеивающие вещества

Проклейка, которая вносится в бумагу для придания ей соответствующих свойств, бывает двух видов — проклейка в массе и поверхностная проклейка. При первом виде проклейки клей прибавляют в волокнистую массу до получения из нее листов бумаги; при втором — его наносят на поверхность уже готовых листов бумаги. Поверхностная проклейка в настоящее время сохранилась в производстве чертежной, документной и некоторых других сортов бумаг; для проклейки применяют главным образом животный клей и крахмал.

Проклейка в массе в основном производится с помощью канифоли¹ и глинозема, при этом в бумажную массу вводится не чистая канифоль, а приготовленный из нее клей.

Канифольный клей в зависимости от способа приготовления бывает нескольких сортов — бурый, белый, высокосмоляной и канифольно-парафиновый. Про-

¹ Канифоль добывают из живицы, которую получают путем подсочки сосновых деревьев. Цвет ее колеблется от светло-желтого до темно-бурого. Темно-бурая канифоль лучше проклеивает бумагу, но при этом оказывает влияние на ее цвет.

цесс приготовления канифольного клея заключается в том, что входящие в состав канифоли смоляные кислоты, в основном абиетиновая ($C_{19}H_{29}COOH$), под влиянием щелочей дают соли (мыла), растворимые в воде. В зависимости от соотношения взятых канифоли и щелочи, а также от произведенных добавок получают вышеуказанные сорта канифольного клея.

Бурый клей получается при избыточном количестве щелочи, взятой для нейтрализации смоляных кислот. Этот клей употребляется при выработке низкосортных бумаг.

Белый клей получается при недостаточном количестве щелочи для нейтрализации смоляных кислот. Этот сорт клея содержит в своем составе 40—45% свободной, находящейся в дисперсном состоянии, канифоли.

Высокосмоляной клей содержит в своем составе также свободную канифоль, но в значительно большем количестве, чем белый клей (до 90% от взятого количества). Этот вид клея содержит в своем составе еще казеин или животный клей, который вводят как стабилизатор для удержания свободной канифоли (смоляных кислот) в эмульгированном состоянии.

Канифольно-парафиновый клей, как указывает его название, содержит в своем составе канифоль и парафин. Этот сорт клея повышает способность бумаги к получению глянца и делает проклейку более устойчивой.

Процесс канифольной (смоляной) проклейки состоит в том, что находящиеся в бумажной массе смоляные кислоты в виде их солей, а также в свободном дисперсном состоянии под влиянием глинозема, имеющего кислую реакцию, осаждаются на волокнах бумажной массы, благодаря чему последние лишаются гидрофильности, т. е. способности смачиваться водой.

К канифольной проклейке иногда добавляют еще крахмал и жидкое стекло (Na_2OSiO_2). Крахмал улучшает проклейку бумаги, способствует удержанию в ней наполнителей, уменьшает пыление, увеличивает плотность и звонкость; применяют его в количестве 1% при изготовлении литографской, офсетной и других сортов бумаги.

Жидкое стекло придает бумаге жесткость и гладкость поверхности и, так же как крахмал, уменьшает пыление ее и удерживает в ней наполнители.

В качестве проклеивающего вещества бумага может содержать и вискозу.

Наполнители

В качестве наполнителей могут применяться каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гипс (CaSO_4), тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), асбестин (разновидность талька), мел (CaCO_3), барит (BaSO_4) и магнезит (MgCO_3).

Самым распространенным наполнителем является каолин.

Состав различных сортов бумаги по волокну

Различные сорта бумаги, в зависимости от их назначения, имеют неодинаковый состав и вес. Наиболее высокие сорта бумаги состоят из волокон тряпичной полумассы и древесной целлюлозы, а более низкие — из древесной массы с примесью целлюлозы, причем в отдельные сорта входит целлюлоза низкого качества (небеленая). Табл. 1.

Наиболее распространенной целлюлозой для выработки бумаги является хвойная целлюлоза. Этот вид целлюлозы улучшает впитываемость бумаги типографской краски и воспроизведение изображений.

Вместо хвойной целлюлозы иногда вводится и лиственная, которая придает бумагам рыхлость и повышает способность впитывать типографскую краску.

§ 3. Сравнительное исследование бумаги

Бумаги могут отличаться друг от друга по своим механическим и физическим свойствам (признакам), по входящим в их состав волокнам (по композиции), по проклейке и по составу минеральных веществ. Большинство указанных признаков используется при сравнительном исследовании бумаги.

Таблица 1

**Примерная характеристика отдельных сортов бумаги
по составу волокнистых веществ**

Сорта бумаги	Состав по волокну в %					Примечание
	волокна тряпичной полумассы	целлюлоза древесная			древесная масса	
		беленая	полу- беленая	небеле- ная		
Газетная ролевая	—	—	—	30	70	Может быть из одной целлю- лозы
Печатная № 0	25	75	—	—	—	
» № 1	—	100	—	—	—	
» № 2	—	50	—	—	50	
» № 3	—	—	—	35	65	
» № 0	25	75	—	—	—	
» № 1	—	100	—	—	—	
» № 2	—	50	—	—	50	
» № 3	—	—	—	35	65	
Тетрадная № 1	—	100	—	—	—	
» № 2	—	50	—	—	50	
Тетрадная обложечная	—	—	—	50	50	
» промокательная	70	—	—	—	30	
					(оси- новая)	
Картографическая Г—для печатания географических карт	15	85	—	—	—	
Картографическая М—для печатания гидрографических карт	30	70	—	—	—	
Картографическая Т—для печатания топографических карт	50	50	—	—	—	
Чертежная высшая	75	25	—	—	—	
» обыкновенная	30	70	—	—	—	
Рисовальная высшая	25	75	—	—	—	
» обыкновенная	—	100	—	—	—	
Карточная (для играль- ных карт)	25	75	—	—	—	
Папиросная (для изготав- ления гильз)	50	50	—	—	—	
Мундштучная	—	—	—	35	65	
Пергамент раститель- ный А	75	25	—	—	—	
Пергамент раститель- ный Б	50	50	—	—	—	
Пергамент раститель- ный В	40	60	—	—	—	
					Допускается замена 100% целлюлозой	

Сорта бумаги	Состав по волокну в %					Примечание
	волокна тряпичной полумассы	целлюлоза древесная			древесная масса	
		беленая	полу- беленая	небеле- ная		
Для трамвайных билетов	—	—	—	80	20	
» автобусных и теат- ральных билетов	—	—	—	35	65	
Афишная (цветная и бе- лая)	—	—	—	35 (не более)	65 (не менее)	

Примечания. 1. В писчих бумагах № 0, 1, 2, в бумагах печатных № 0, 1, 2 и в тетрадной бумаге № 1 и 2 допускается замена целлюлозы белой древесной соломенной целлюлозой.

2. В писчих и печатных бумагах № 2 и 3 допускается заменять древесную массу макулатурой.

3. В писчих и печатных бумагах № 3 древесная масса может быть заменена целлюлозой небеленой с доведением последней до 50%.

Механические и физические признаки

Механические признаки бумаги включают: сопротивление бумаги разрыву, излому, продавливанию, раздиранию, надлому и скручиванию, а также жесткость. Все эти признаки, как правило, не могут использоваться при сравнительном исследовании бумаги по следующим обстоятельствам: 1) для этих целей необходимо большое количество материала (свыше 450 см²); 2) использование этого материала ограничивается необходимостью сохранения его как вещественного доказательства; 3) присылаемый на исследование материал часто бывает различной степени изношенности, что исключает возможность сравнения образцов по механическим признакам; 4) признаки этой группы сами по себе не могут разрешить вопроса о сходстве или различии сравниваемых образцов, так как образцы с одинаковыми признаками могут иметь различный состав, так же как и образцы различного состава могут совпадать по механическим признакам.

Если же по характеру экспертизы требуется установить механические признаки сравниваемых образцов бумаги, а количество и качество ее позволяют это сделать, то такую экспертизу следует проводить в специальных лабораториях.

Физические признаки, обычно применяемые при сравнительном исследовании бумаги, разделяются на две подгруппы. Признаки первой подгруппы имеются не у всех видов бумаг и не у всех поступающих на экспертизу материалов; к ним относятся: графление, водяные знаки, сорность, отпечаток сетки бумагоделательной машины, краевое сечение и изношенность краев. Вторая подгруппа включает толщину, вес, цвет, флуоресценцию в ультрафиолетовых лучах, прозрачность и светопроницаемость, облачность, лоск, направление бумажной массы и помол бумажной массы.

Графление встречается в особых сортах бумаги (тетрадной, почтовой, конторской и т. д.) в виде линий и клеток. При использовании указанного признака производят совмещение линий и клеток и исследуют красители, которыми они выполнены. Несовпадающие результаты совмещения указывают на несходство сравниваемых образцов, в связи с чем дальнейшее исследование не производится.

Для нанесения линий на бумагу применяют различные красители; их исследуют (непосредственно на бумаге) при помощи тех же реактивов, которые применяют при анилиновых чернилах. Несовпадающие результаты этого исследования (при условии фабричного графления) также исключают сходство бумаги.

Водяные знаки отчетливо выявляются при рассматривании бумаги, на которой они находятся, в проходящем свете.

По происхождению водяные знаки могут быть натуральные и искусственные и встречаются они в виде букв, различных фигур, узоров и т. д.¹

Натуральные водяные знаки получаются в процессе выработки бумаги путем надавливания еще на влажные листы ее особым валом с соответствующим выпуклым узором. Вследствие такой обработки места нахож-

¹ Разновидностью водяных знаков являются встречающиеся на некоторых видах бумаги прозрачные линии (бумага Верже).

дения водяных знаков содержат меньшее количество волокон, чем остальные участки бумаги, а поэтому являются более прозрачными.

Искусственные водяные знаки наносятся на готовые листы бумаги сильным надавливанием на них прессующим предметом также с выпуклым рисунком. Участок бумаги, где вытиснен искусственный водяной знак, является более тонким, но наиболее плотным, чем окружающие участки, и содержит одинаковое с ними количество волокон.

В случае наличия на исследуемых образцах сходных по внешнему виду водяных знаков следует в первую очередь установить, полностью ли они соответствуют друг другу; это производится или путем непосредственного совмещения, или же совмещения фотонегативов, с них приготовленных.

При отсутствии полного совмещения водяных знаков вопрос о сходстве образцов бумаги, на которой они находятся, отпадает; при полном же совмещении следует определить происхождение этих знаков. С этой целью бумаги помещают в 30% раствор едкого натра, при этом натуральные водяные знаки становятся более интенсивными, а искусственные совершенно исчезают. Это явление объясняется разбуханием волокон, происходящим под действием едкой щелочи.

Кроме указанных водяных знаков, имеются еще и так называемые ложные водяные знаки, которые воспроизводятся путем зарисовки их белыми красками. Эти знаки бывают видны при рассматривании в проходящем свете. Природа знаков устанавливается исследованием под лупой или микроскопом, при этом наблюдаются следы нанесенного красителя.

На некоторых бумагах встречаются выделяющиеся на их общем фоне пятна. Это явление носит техническое название «сорность» бумаги. Вещества, засоряющие бумагу, могут быть самыми разнообразными и иметь, в зависимости от их природы, различный вид, размер, форму и цвет. Сорность бумаги вызывается кострой, частицами непроработанной древесной коры, пучками неразработанных волокон, скатавшейся массой их, кусочками неразмолотого бумажного брака и макулатуры, скоплением наполнителей (каолин, гипс и др.), веществами, образующими жировые пятна.

Сорность бумаги проявляется в виде: 1) соринок от светло-желтого до коричневого цвета, обычно имеющих несколько удлиненную форму и легко извлекаемых из бумаги (костра); 2) соринок буро-коричневого или почти черного цвета, несколько округлой формы с оборванными краями (непроработанная древесная кора); 3) утолщений, выделяющихся на общем фоне, отличающихся по своему строению от окружающих участков и имеющих на глазированных бумагах больший блеск (пучки неразработанных волокон); 4) узелков и сгустков, которые похожи на смоляные и жировые пятна, слабо заметные на нелощеных бумагах и хорошо заметных на глазированных (скатавшаяся масса волокон); 5) плоских пятен, отличающихся от общего фона по своему цвету и оттенку и имеющих характерное строение бумаги (кусочки неразработанного бумажного брака и макулатуры); 6) пятен и точек белого цвета, рассыпающихся при надавливании с образованием впадин (скопление наполнителей); 7) жировых пятен, которые могут быть различного происхождения—от смолы, оставшейся в полуфабрикатах, от канифольной проклейки и масел. Эти пятна могут быть неодинакового оттенка, величины и формы. Все они легко растворимы в эфире, чем и отличаются от других похожих на них дефектов бумаги, в частности от скатавшейся массы волокон.

Масляные пятна отличаются от смоляных тем, что они имеют более ограниченные края и не растворимы в холодном спирте (смоляные пятна растворимы).

К другим посторонним включениям, засоряющим бумагу, следует отнести пятна от красящих веществ и частички металла, которые должны быть подвергнуты специальному химическому исследованию.

Одинаковая сорность сравниваемых образцов может быть использована при исследовании бумаги как косвенный признак ее сходства, с учетом лишь степени изношенности и возможного загрязнения испытуемых материалов.

Отпечаток сетки бумагоделательной машины может иметь нижняя сторона листа бумаги; он более рельефно выступает при рассматривании его в сильно увлажненном состоянии в коспадающем свете. Этот признак используется при сравнительном исследовании бумаги.

При разрезывании бумаги различными режущими инструментами (резак, ножницы, ножи и т. д.), имеющими на своих лезвиях дефекты в виде зазубрин или выбоин, следы их остаются на линии разреза (краевое сечение). По этим следам можно установить применявшийся инструмент, а по нему — иногда и лицо, производившее разделку бумаги. Если на линии разреза образцов бумаги будут обнаружены одинаковые следы, то эти следы будут являться одним из косвенных признаков сходства сравниваемых материалов.

При полном совмещении линий разрыва в сравниваемых образцах бумаги и при установлении их сходства по основным признакам можно говорить о происхождении этих образцов от одного целого.

Бумага при хранении ее в пачке или же в сброшюрованном виде подвергается износу не в одинаковой степени, в результате чего на краях листов ее появляются сходные следы износа. Изношенность краев бумаги может быть использована как признак хранения исследуемых образцов бумаги в одних и тех же условиях.

Толщина и вес бумаги не находятся в прямой зависимости друг от друга: имеются бумаги, одинаковые по толщине, но резко отличающиеся по весу; также встречаются бумаги более толстые, но с меньшим весом, чем тонкие. Такого рода явления объясняются главным образом наличием в бумагах различного количества и качества наполнителей.

Толщина бумаги может колебаться в пределах от 5 до 500 мк. Она устанавливается при помощи специального микрометра, при этом производится возможно большее количество измерений (желательно не менее десяти) в различных участках каждого образца. Из полученных результатов вычисляется средняя величина.

При бумагах толщиной менее чем 0,03 мм измерению подвергаются сложенные вместе несколько листов бумаги, при этом общая толщина этих листов должна быть не менее 0,03 мм. Для определения толщины исследованных таким образом листов бумаги полученную величину делят на количество сложенных и подвергнутых измерению листов бумаги.

Вес бумаги определяется путем взвешивания исследуемых образцов на аналитических или торсионных

весах с последующим перечислением полученных результатов на 1 м² площади¹.

Бумаги в зависимости от их назначения имеют различный вес (табл. 2).

Таблица 2

Сорт бумаги	Вес 1 м ² в г
Газетная	51
Ротаторная	50
Типографская № 1 (лощенная и матовая)	70—120
Типографская № 1а лощеная и матовая)	70—120
Типографская № 2 (лощенная и матовая)	65—120
Типографская № 3 (лощенная и матовая)	63
Литографская № 1	80—240
Офсетная № 1	70—200
» № 2	70—120
Бумага для глубокой печати № 1	80—140
Бумага для глубокой печати № 2	80—120
Писчая № 0	80
» № 1	60—70
» № 2	65
» № 3	60
Тетрадная № 1 и 2	65—70
Цветная писчая	45, 60 и 80
Чертежная обыкновенная	160 и 200
» высшая	200
Рисовая обыкновенная	160
» высшая	130
Словарная	40—45
Альбомная	45
Билетная	35—42
Афишная	40
Карточная (картотечная)	100—200
» для игровых карт	120—235

Если исследуемые материалы, не изменившие своих первоначальных свойств или имеющие примерно оди-

¹ Практически при экспертизах возможно определить вес 4—5 мм бумаги.

их ре-
т раз-
наковую степень изношенности, резко различаются по весу или толщине, то на основании этого можно делать вывод об их несхождении.

Цвет некоторых сортов бумаги непостоянен. Под влиянием ряда факторов он способен подвергаться изменениям; относительно белые на вид бумаги со временем желтеют. К числу факторов, способствующих пожелтению бумаги, относятся присутствие в ней одревесневших волокон, соединений железа, попадающих в бумагу в процессе ее изготовления, а также ненадлежаще проведенная проклейка и наличие неправильно отбеленной и плохо промытой целлюлозы. Процесс пожелтения быстрее идет под влиянием солнечных лучей.

Таким образом, различный цвет сравниваемых неокрашенных образцов бумаги в ряде случаев не исключает их сходства по всем остальным признакам, так как вследствие различных условий хранения могло произойти изменение их внешнего вида. Тем более недопустимо говорить об однородности бумаги по ее цвету ввиду широкого распространения бумаги, сходной по внешнему виду, но различной по составу.

Цвет бумаги поэтому не может являться основным признаком при сравнительном исследовании ее.

Установлено, что большинство писчих и печатных бумаг под влиянием солнечных лучей, не изменяя своего цвета, приобретает иную флуоресценцию в ультрафиолетовых лучах.

Различие флуоресценции, как правило, не может служить доказательством, на основании которого можно было бы делать выводы о несхождении бумаги. Также не имеется достаточных оснований говорить о сходстве бумаги по одинаковой флуоресценции. В том и другом случае данное исследование должно применяться в качестве предварительной пробы; для разрешения же вопроса требуется определение других признаков сравниваемых образцов бумаги.

Исключением являются случаи, когда флуоресценция вызывается веществом, введенным в бумагу со специальной целью.

Прозрачность и светопроницаемость бумаги взаимно связаны друг с другом и зависят от ее состава по волокну (композиции), толщины, количества и рода наполнителей, характера помола и т. д.

В специальных лабораториях прозрачность бумаги определяют с помощью особого прибора — диафонометра; при криминалистических же сравнительных исследованиях этот признак можно установить следующим образом. Исследуемые образцы кладут на лист бумаги, на который нанесены черные линии одинаковой толщины, и фотографируют при падающем освещении. На полученных фотограммах в случае неодинаковой прозрачности испытуемых образцов разница выявляется более отчетливо, чем при визуальном осмотре.

Светопроницаемость бумаги представляет собой ее способность пропускать свет; она определяется также с помощью диафонометра.

В некоторых бумагах при рассматривании их в проходящем свете наблюдаются неровные облачные просветы; это явление носит название облачности бумаги и зависит от несоответствующего размола волокна, нарушения технологического процесса при изготовлении полотна бумаги и от ряда других причин.

Бумаги, в зависимости от их обработки, бывают лощеные и матовые; лоск может находиться или на обеих сторонах листа, или только на одной. В специальных лабораториях лоск определяют при помощи особого прибора; наличие же лоска как такового можно устанавливать и визуально.

Приведенная группа признаков (прозрачность, светопроницаемость, облачность и лоск) может быть использована при сравнительном исследовании лишь таких образцов бумаги, которые не имеют следов износа (помятость, шероховатость, загрязненность и т. д.). Все они будут иметь значение только при наличии резко несовпадающих результатов и будут указывать на несходство сравниваемых материалов.

Направление бумажной массы может быть по ходу машины (продольное) и перпендикулярное ему (поперечное). Иногда для подтверждения происхождения исследуемых образцов бумаги от одного целого (совпадающих по линии разрыва и имеющих сходство по основным признакам) необходимо еще и установить, где в этих образцах продольное и где поперечное направление бумажной массы. Для этого из исследуемой бумаги вырезают по двум взаимно перпендикулярным направлениям две одинаковой ширины и длины поло-

ски. Эти полоски складывают, зажимают с одной стороны пальцами и перекидывают направо и налево, при этом получается различное положение полосок: они, наклонясь, или прижимаются друг к другу, или расходятся с неодинаковым наклоном. При первом положении продольному направлению соответствует нижняя полоска, а верхняя — поперечному; при втором же положении наименее наклонившаяся полоса будет соответствовать продольному направлению, а наиболее наклонившаяся — поперечному¹ (рис. 1).

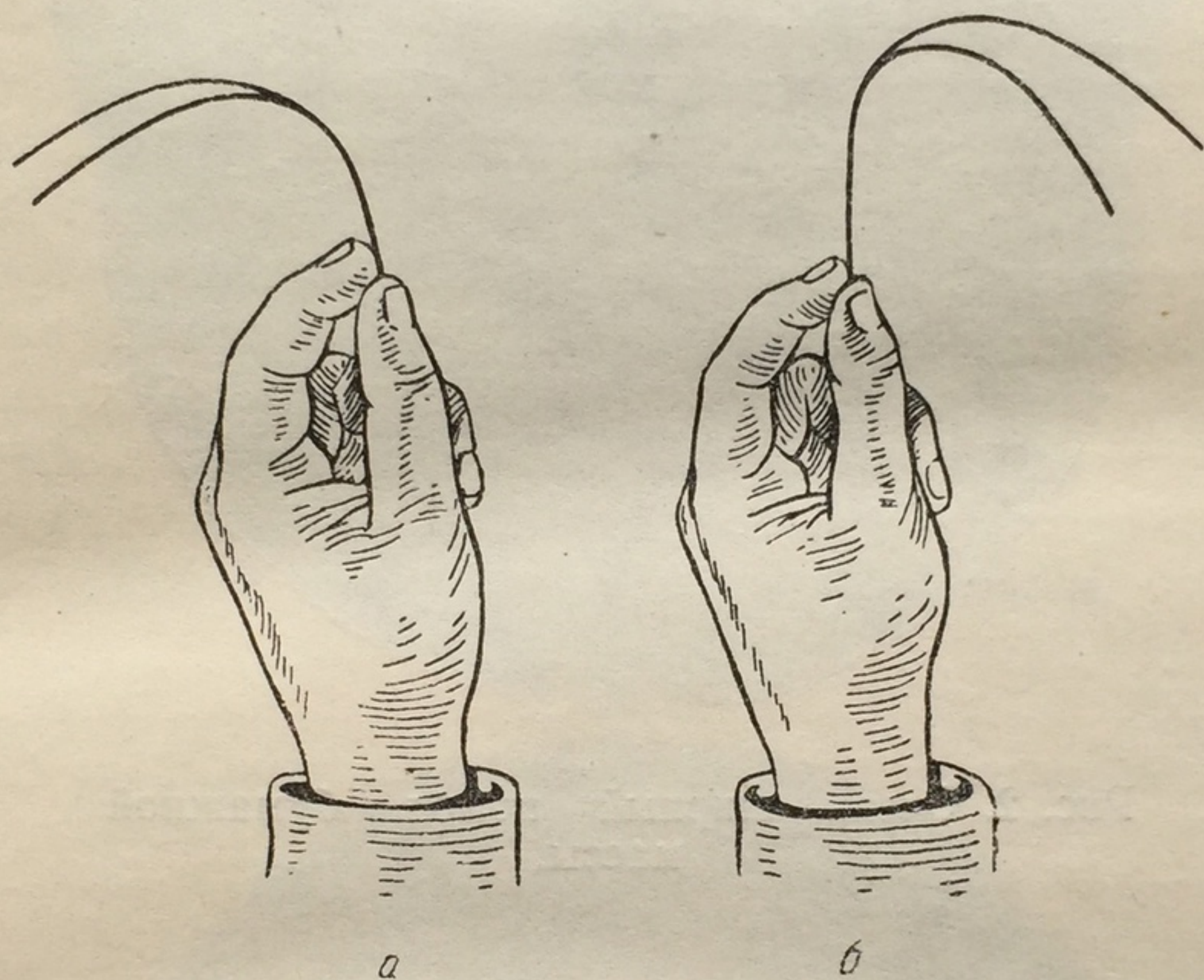


Рис. 1. Направление волокон в бумаге.
а—продольное направление; б—поперечное направление.

Тряпичная масса, древесная масса, а также целлюлоза не являются вполне готовым сырьем для выработки из них бумаги, волокна их не обеспечивают должного сволачивания, необходимого при производстве листов ее. Поэтому материал, из которого вырабатывают бумагу, подвергают в специальных машинах так называемому массному размолу для получения волокон соответствующего качества. Существует несколько видов помола, из них главные следующие.

¹ Продольному направлению будет соответствовать преобладающее направление волокон, что устанавливается микроскопически.

а) Очень жирный помол, который характеризуется тем, что в нем все волокна расщеплены на фибриллы или доведены до состояния слизи (рис. 2).

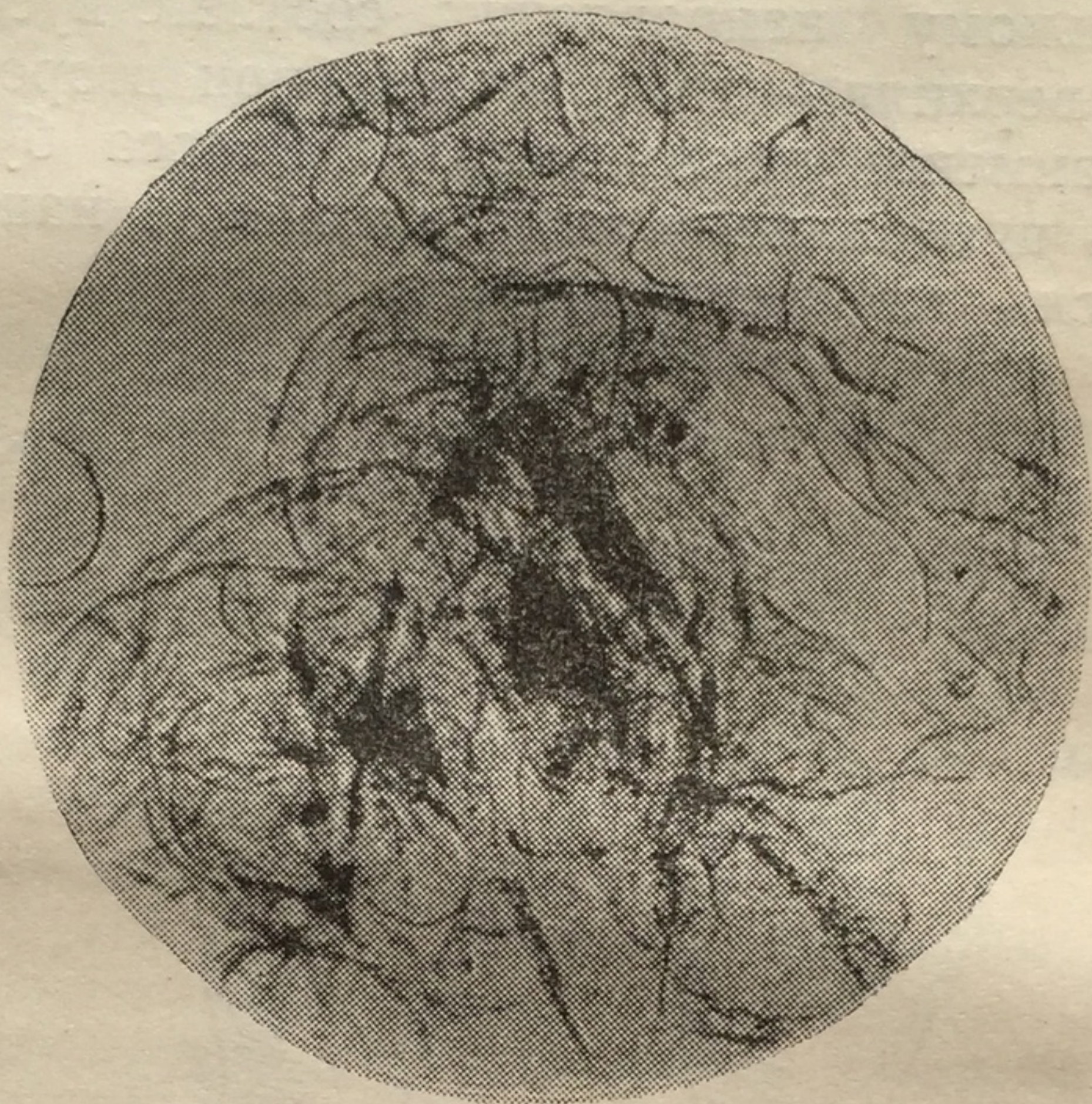


Рис. 2. Очень жирный помол бумажной массы.

б) Жирный помол, где большая часть волокон расщеплена на фибриллы (рис. 3).

в) Тощий помол, состоящий из неизменных элементарных волокон (фибриллы отсутствуют) (рис. 4).

Различного вида помолы характеризуются еще по длине входящих в состав их волокон (при линейном увеличении в 80—100 раз) и бывают:

1) длинный, при котором волокна занимают более чем одно поле зрения;

2) средний, где волокна занимают от $\frac{1}{2}$ до $\frac{2}{3}$ поля зрения микроскопа;

3) короткий, с длиной волокон, не превышающих $\frac{1}{4}$ поля зрения.

Указанные виды помола по разработке волокон и по их длине могут встречаться и в комбинации друг с другом.

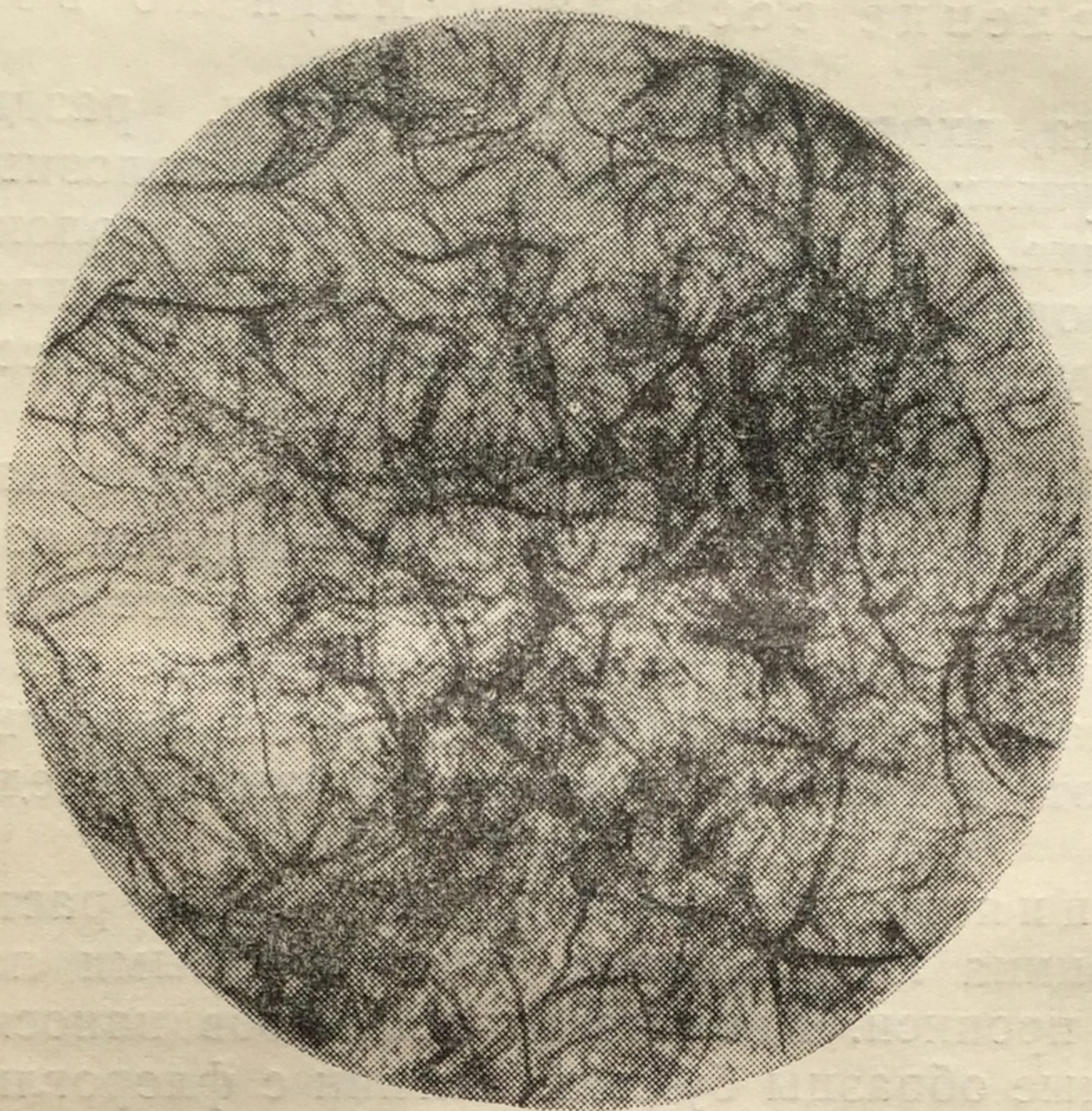


Рис. 3. Жирный помол бумажной массы.

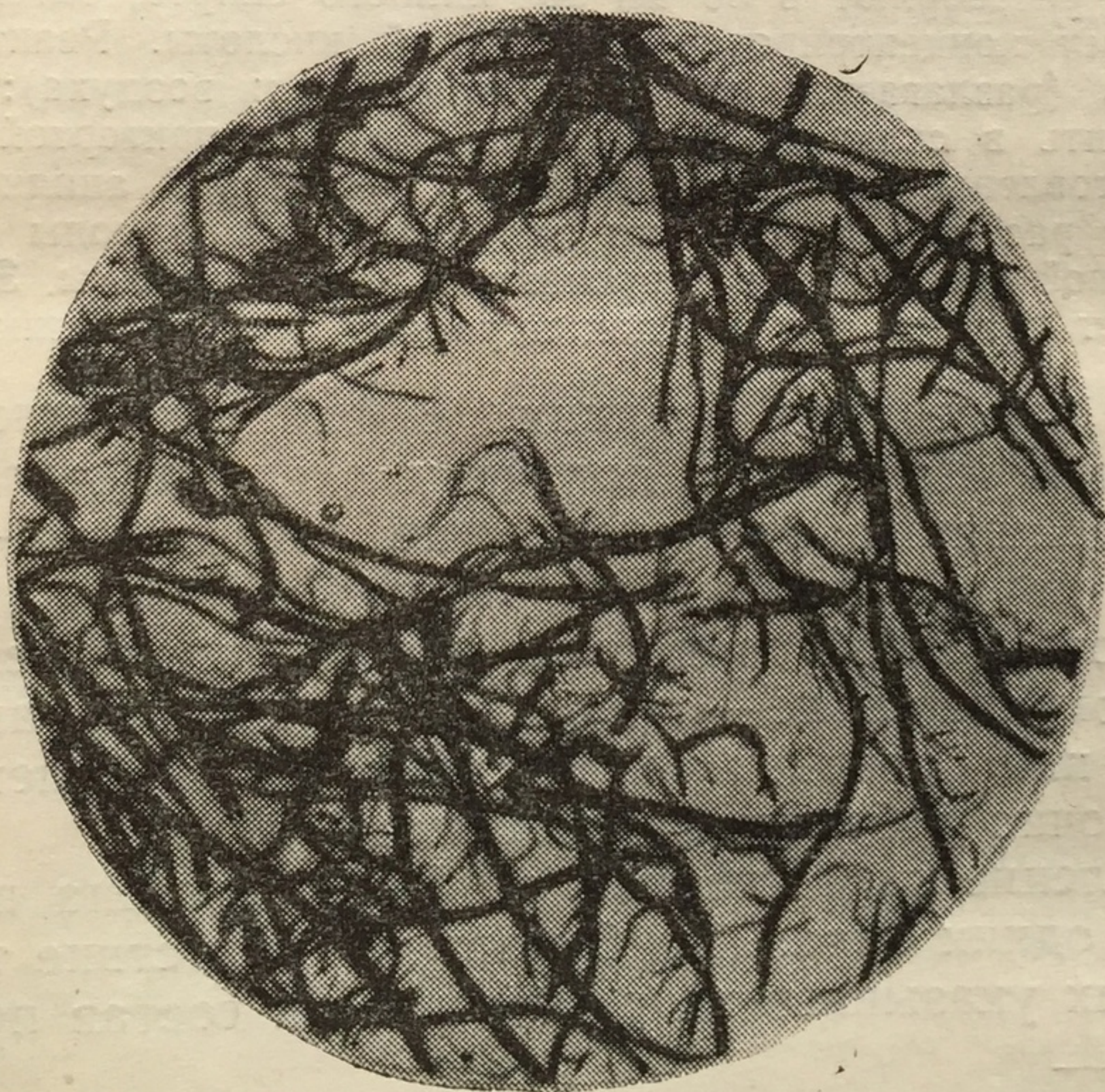


Рис. 4. Тощий помол бумажной массы.

Установление состава бумаги по волокну

Волокна, входящие в состав бумаги, разделяются на три группы: волокна тряпичные, целлюлозные и одревесневшие. Каждая группа состоит из волокон различного рода¹. Групповую и родовую принадлежность волокон устанавливают микроскопическим исследованием их.

Перед установлением группы волокон предварительно проводят реакцию на лигнин, являющийся составной частью древесной массы, небеленой и недостаточно беленой целлюлозы. Если этой реакцией не устанавливается различие сравниваемых образцов бумаги, тогда приступают к химикомикроскопическому исследованию их.

Реакция на лигнин проводится с растворами флороглюцина или анилина, изготовленными по определенной прописи. Капли этих реактивов наносятся на исследуемые образцы бумаги. Лигнин с флороглюцином дает малиново-красное окрашивание, а с анилином — желтое.

Приготовление раствора флороглюцина. Флороглюцин в количестве 1 г растворяют в 50 мл 96° винного спирта, затем прибавляют 25 мл концентрированной соляной кислоты. Реактив очень неустойчив (разлагается от действия света и воздуха): его следует хранить в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой.

Приготовление раствора анилина. Сернокислый анилин в количестве 5 г растворяют в 50 мл дистиллированной воды с прибавлением одной капли концентрированной серной кислоты. Этот реактив следует хранить так же, как и раствор флороглюцина.

При проведении реакции с флороглюцином или с анилином могут быть получены следующие результаты: окрашивания совершенно не появляется — бумага из одной хорошо отбеленной целлюлозы или с примесью хорошо отбеленной тряпичной массы; появляется интенсивное окрашивание — древесная масса; окрашивание слабое или средней интенсивности — небеленая или недостаточно отбеленная целлюлоза.

Появление окрашивания от флороглюцина или анилина на одних образцах бумаги и отсутствие такового на других указывает на различный их состав по волок-

¹ Приводимая групповая и родовая классификация применяется при испытании бумаги и картона (ГОСТ 1782-42).

ну: исследуемые материалы несходны. Появление окрашивания различной интенсивности также может являться показателем несходства исследуемых образцов бумаги; однако для подтверждения этого следует произвести микроскопическое исследование бумаги для уточнения состава ее по волокну.

Химикомикроскопическое исследование производится с применением специальных реактивов, которыми волокна в зависимости от их состава окрашиваются в различные цвета — это дает возможность установить группу исследуемых волокон (тряпичная полумасса, целлюлоза, древесная масса). Кроме того, в окрашенных волокнах более отчетливо выступают их анатомические особенности, по которым устанавливают их родовую принадлежность.

Для окраски волокон имеется ряд реактивов, но обычно применяют раствор хлорцинкйода, приготовляемый по особой прописи.

От действия хлорцинкйода происходит следующее групповое окрашивание волокон:

Тряпичные волокна (лен, пенька, хлопок) — винно-красное.

Волокна белой древесной массы — соломенно-желтые.

Волокна бурой древесной массы, небеленого джута и соломенной полумассы — буровато-желтое.

Волокна целлюлозы (древесной и соломенной) — сине-фиолетовое¹.

Приготовление и проверка хлорцинкйода. Кристаллический хлорид цинка в количестве 20 г растворяют в 10 мл дистиллированной воды (раствор № 1); 2,1 г йодида калия и 0,1 г кристаллического йода в 5 мл дистиллированной воды (раствор № 2). Затем к раствору № 1, охлаждаемому водой, приливают по каплям раствор № 2. Полученную смесь растворов помещают в узкий цилиндр и на поверхность жидкости вносят кристаллик йода; после этого цилиндр покрывают стеклом. По отстаивании прозрачную жидкость сливают в склянку оранжевого стекла, плотно закрывают ее и в таком виде сохраняют реактив.

Перед применением раствор хлорцинкйода необходимо проверить, так как вследствие гигроскопичности хлорида цинка трудно соблюсти указанные в прописи количества, а при их нарушении не получается должной окраски препаратов.

¹ По данным Ю. М. Паршикова, волокна целлюлозы в зависимости от степени ее отбеливания окрашиваются от сине-зеленого до сине-фиолетового цвета.

Проверка реактива производится путем окраски волокон тряпичной массы (волокна льна или хлопка), волокон целлюлозы (волокна бумаги высокого качества) и волокон древесной массы (волокна газетной бумаги).

При получении слабой сине-фиолетовой окраски целлюлозных волокон необходимо к реактиву прибавить хлорида цинка в кристаллах или в виде концентрированного водного раствора; при получении слишком темной окраски целлюлозных волокон или синеватой окраски тряпичных волокон реактив следует разбавить водой; для усиления соломенно-желтой окраски древесной массы к реактиву прибавляют кристаллического йода или его водного раствора в йодиде калия.

Результаты проводимого микроскопического исследования зависят от качества изучаемых препаратов, поэтому препараты для этого исследования должны изготавливать соответствующим образом.

Техника приготовления препаратов различна в зависимости от качества и количества бумаги. Если бумаги достаточно и ее можно расходовать, то берут не менее пяти полосок от каждого образца с различных участков. При клееных бумагах взятые полоски помещают на 3—5 минут в 1% раствор едкой щелочи для удаления проклейки, а затем едкую щелочь отмывают дистиллированной водой. Неклееные бумаги щелочью не обрабатывают, а лишь смачивают водой.

После этого взятые полоски накладывают друг на друга и из всей толщи обработанного участка берут бумажную массу с помощью препаровальной иглы или специального копыя, помещают ее на предметное стекло в дистиллированную воду и разделяют на отдельные волокна. Полученный препарат должен быть средней плотности, т. е. в нем должно быть возможно большее количество волокон, причем такое, чтобы одни из них не мешали изучению других.

Если из-за малого количества материала или же в силу других обстоятельств невозможно делать вырезки полосок бумаги, то поступают следующим образом: на отдельные участки исследуемого материала наносят капли дистиллированной воды, затем из этих участков при помощи иглы путем ее круговых движений отбирают волокнистую массу. Эту массу в виде войлокообразных комочков помещают на предметное стекло в каплю дистиллированной воды и разбивают на отдельные волокна путем осторожного постукивания ребром ручки скальпеля. При содержании в исследуемых образцах

бумаги большого количества наполнителей препараты промывают на предметном стекле 2—3 раза дистиллированной водой. Приготовленные тем или иным способом препараты подсушивают фильтровальной бумагой, не допуская попадания в них волокон последней. К подсушенным в одинаковой степени препаратам прибавляют одновременно по 1—2 капли предварительно проверенного раствора хлорцинкйода, накрывают их покровными стеклами, которые затем осторожно надавливают иглой для удаления избытка реактива. Выступающие из-под покровного стекла капли жидкости удаляют фильтровальной бумагой, увлажненной водой. После этого препараты тут же исследуют под микроскопом, так как в случае длительного действия на них реактива (свыше 15 минут) может образоваться окраска, нехарактерная для той или иной группы волокон.

При изготовлении препаратов из пергамента поступают следующим образом: 3—4 полоски его опускают наполовину в нагретую до 60° 50% серную кислоту, каждую на разное время: первую на $\frac{1}{2}$ минуты, вторую — на 1 минуту, третью — на 2 минуты и т. д. Вынимаемые из кислоты полоски пергамента немедленно промывают водой до удаления кислоты; для изготовления препаратов берут ту из полосок, которая легче всего раздвигается на волокна. Хлорцинкйодом действуют на несколько увлажненных волокон, так как подсушенные волокна при этом будут принимать слишком густое окрашивание.

По своему роду волокна тряпичной полумассы, окрашивающиеся от хлорцинкйода в вино-красный цвет, могут быть в основном волокнами хлопка, льна и пеньки. Эти волокна могут быть определены по их характерному строению.

Хлопковые волокна немерсеризированные имеют лентообразную форму, широкий канал и иногда спирально скручены вокруг своей оси.

Льняные волокна имеют цилиндрическую форму, узкий канал, утолщения в виде узлов, сдвиги и иглообразный конец. Пеньковое волокно сходно по строению с льняным; основным отличительным признаком является форма свободных концов их: у льна иглообразная, а у пеньки вилообразно расщепленная.

В бумажной массе трудно отличить волокна льна от волокон пеньки по их свободным концам вследствие того, что в процессе механической обработки тряпья этот признак, как правило, не сохраняется. Другие же способы, при помощи которых можно отличить волокна

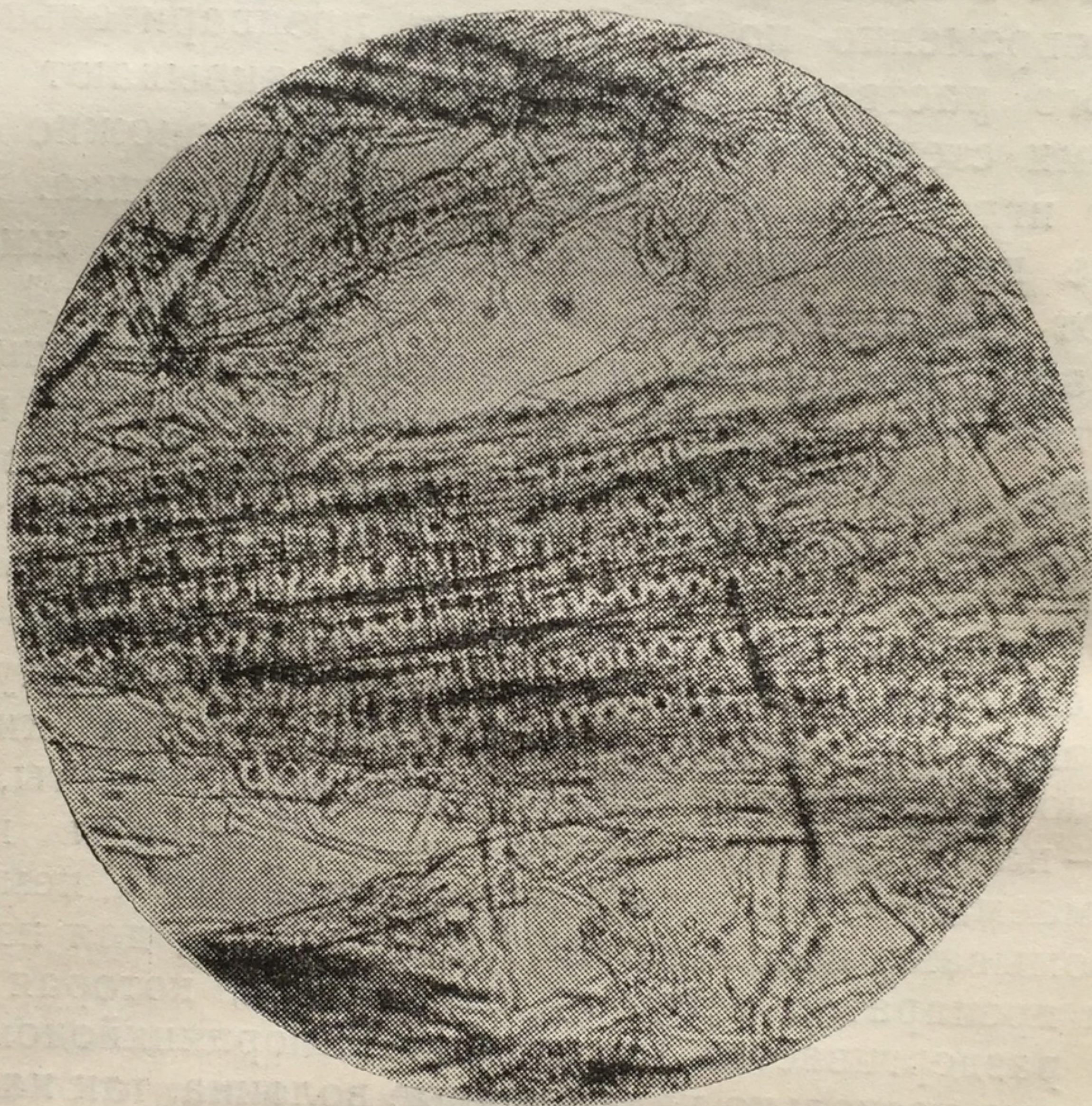


Рис. 5. Древесная масса хвойная.

льна от пеньки, при исследовании бумаги не применимы. Поэтому при определении природы волокнистых веществ в бумаге следует говорить о наличии не льна или пеньки, а о наличии льна — пеньки¹.

Древесная масса по роду волокон может быть хвойной и лиственной; та и другая, как указано выше, окрашиваются от хлорцинкйода в соломенно-желтый цвет и распознаются по характерным для каждой из них элементам.

¹ Для более отчетливого выявления строения волокон рекомендуют микроскопическое исследование их проводить в поляризованном свете.

Для хвойной древесной массы характерно наличие волокон с окаймленными порами как одиночных, так и собранных в пучки при помощи сердцевинных лучей (рис. 5). В сосновой древесной массе в отличие от еловой встречаются волокна с сильно расширенными порами.



Рис. 6. Элементы хвойной и лиственной древесной массы.

а—пучки сосудов с сердцевинными лучами; б—обрывки сосудов с мелкими порами.

Для лиственной древесной массы наиболее характерными элементами являются сосуды с большим количеством мелких пор (рис. 6). Кроме того, в лиственной древесной массе имеются тонкие с заостренными концами волокна с мелкими, несколько вытянутыми не окаймленными порами.

Целлюлоза окрашивается хлорцинкйодом в сине-фиолетовый цвет и может быть по роду волокон древесной (хвойной и лиственной) и соломенной. В целлюлозе сохраняются морфологические особенности сырья, из которого она изготовлена.

Для хвойной целлюлозы характерными являются волокна с окаймленными порами, но эти волокна отличаются от волокон хвойной древесной массы — пучки волокон, как правило, отсутствуют, волокна имеют лентообразный вид и по своей форме похожи на волокна хлопка (последние пор не имеют и бывают окрашены в винно-красный цвет) (рис. 7).

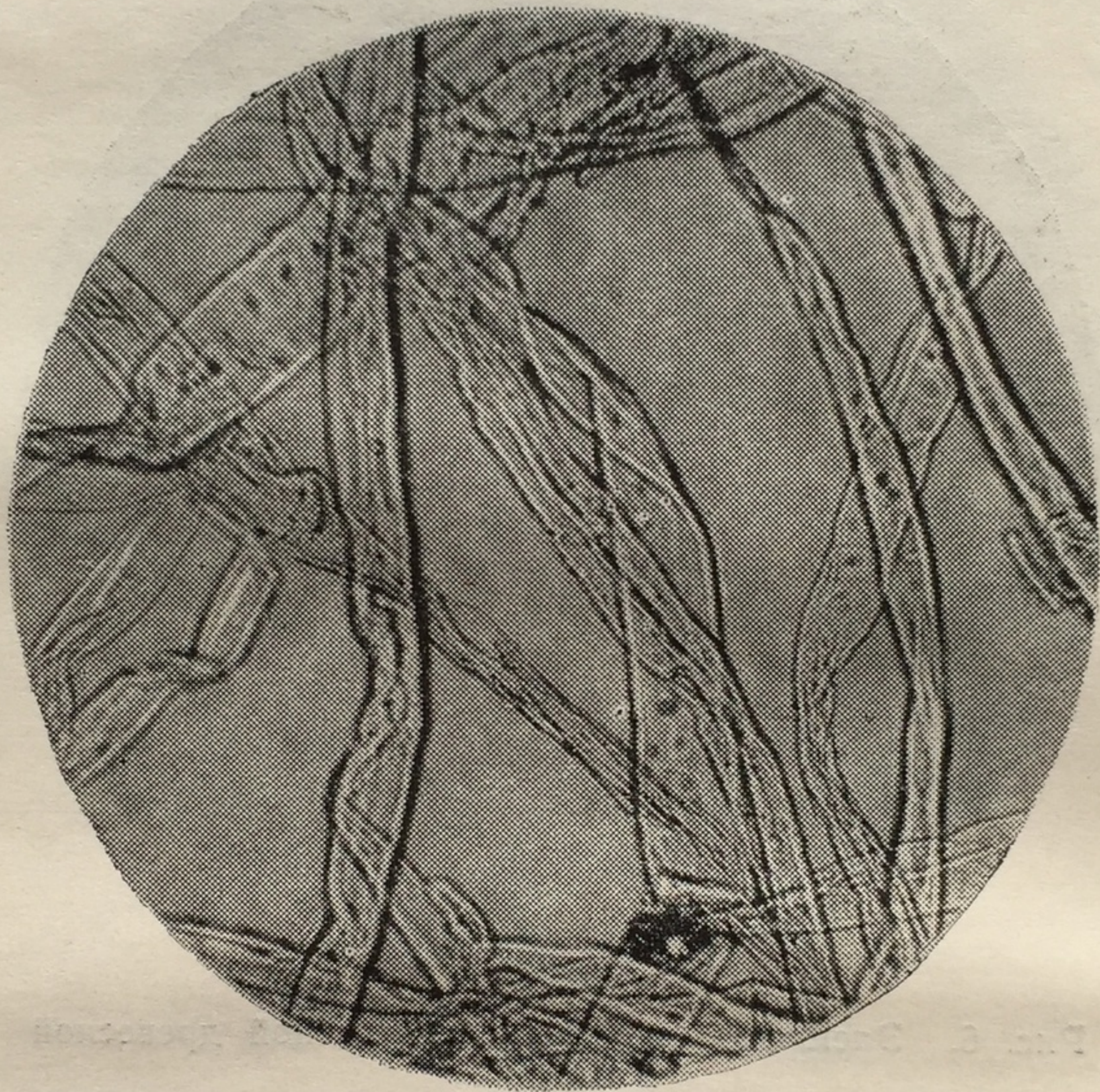


Рис. 7. Хвойная целлюлоза.

Для лиственной целлюлозы так же, как и для лиственной древесной массы, характерны сосуды с мелкими порами (рис. 8).

Соломенная целлюлоза характеризуется наличием в ней двух видов клеток — пилообразно-зазубренных (эпителиальные клетки) и широких, коротких закругленных на концах и похожих по форме на огурцы (паренхимные клетки) (рис. 9). Кроме того, в бумаге из соломенной целлюлозы находятся волокна, напоминающие собой волокна лиственной целлюлозы, а иногда (очень редко) и сосуды.

Установление степени отбели сульфитной целлюлозы

Степень отбели целлюлозы ГОСТ рекомендуется проводить по методу Лофтона и Меррита, измененному Центральной контрольно-аналитической лабораторией ЦНИИБ. Этот метод состоит в следующем: волокна бумаги, подготовленные так же, как и для окрашива-

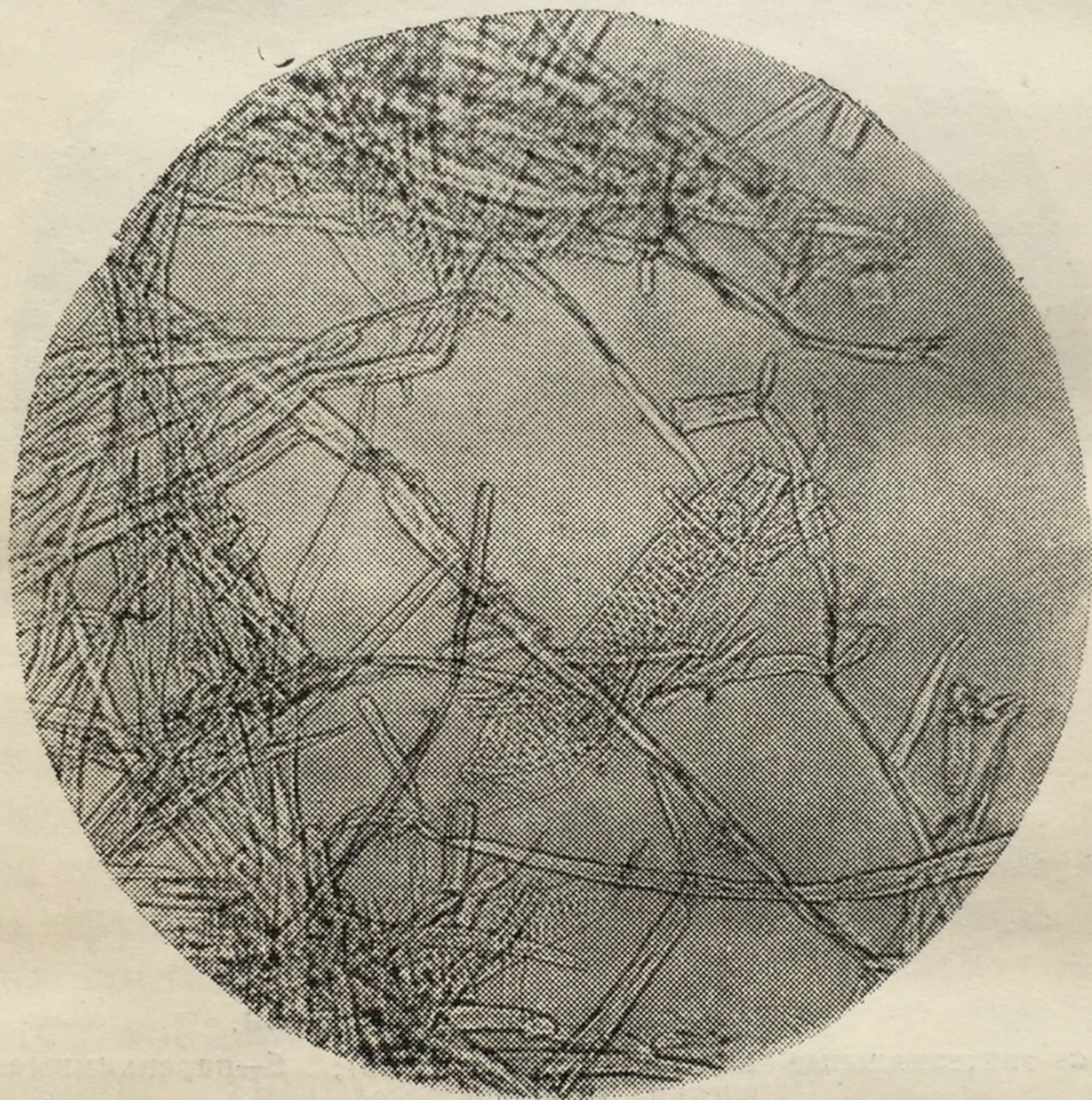


Рис. 8. Лиственничная целлюлоза.

ния раствором хлорцинкйода, помещают в платиновую, никелевую или фарфоровую крышку от тигля и, прилив несколько капель 2% водного раствора малахитовой зеленой, нагревают на маленьком пламени спиртовой горелки, при помешивании, почти до полного испарения раствора красителя. Затем волокна несколько раз промывают дистиллированной водой на частой сетке или на предметном стекле до удаления краски. Осушенные волокна снова окрашивают на холоду 1% водным раствором основного фуксина в течение минуты.

Краску отмывают водой, подкисленной соляной кислотой (1 мл концентрированной соляной кислоты на 1 л воды) до полного удаления следов красителя, а волокна после распределения их в 1 — 3 каплях воды закрывают покровным стеклом и рассматривают под микроскопом



Рис. 9. Соломенная целлюлоза.

а—эпителиальные клетки (пилообразные); б—паренхимные клетки (огурцевидные).

при уменьшенной диафрагме осветителя микроскопа для лучшего выявления разницы в окраске волокон:

- а) хорошо беленая целлюлоза — бесцветна;
- б) полубеленая целлюлоза — слабо-розовая;
- в) небеленая целлюлоза — красная, иногда с фиолетовым оттенком;
- г) древесная масса — сине-зеленая.

О степени отбелки волокон судят по интенсивности окраски.

Примечание. Небеленая сульфатная и натронная целлюлоза при указанном методе окраски принимает синеватую или слабо-голубую окраску.

Описанная проба может и не дать отмеченного окрашивания волокон, однако она должна быть использована при сравнительном исследовании бумаги, так как имеет своей целью главным образом не установление вида целлюлозы по степени ее отбели, а установление сходства сравниваемых образцов.

Микроскопическое исследование состава бумаги по волокну имеет большое значение, так, наличие в исследованных образцах бумаги волокон, принадлежащих к различным группам (тряпичная полумасса, древесная масса, целлюлоза), или волокон различного рода (хлопок, лен, древесная масса хвойная и лиственная, целлюлоза соломенная, хвойная и лиственная) указывает на несходство этих образцов, в связи с чем производства дальнейшего исследования не требуется¹.

Если сравниваемые образцы бумаги содержат волокна неодинаковой групповой и родовой принадлежности, тогда следует произвести количественное определение их путем подсчета при микроскопировании; эта работа требует большого опыта. Результаты количественного определения выражают в процентах отдельных групп волокон по отношению ко всему количеству их (с точностью 5—10%).

При сравнительном исследовании бумаги в ряде случаев можно ограничиться и относительным определением группы волокон, т. е. установлением, какие волокна составляют основную массу бумаги, а какие являются добавкой. Резкое различие в количественном соотношении групп волокон в исследуемых образцах бумаги указывает на несходство их.

Исследование проклейки бумаги

Исследование проклейки состоит из двух этапов: определение природы проклеивающего вещества и установление степени проклейки. При установлении природы проклеивающего вещества проводят исследование на канифоль (смоляные кислоты), крахмал, животный и казеиновый клей, парафин и на вискозу.

¹ Различные результаты реакции на степень отбели целлюлозных волокон также могут служить признаком их несходства.

Канифольную проклейку устанавливают пробой с эфиром, пробой со спиртом и уксусным ангидридом.

Пробу с эфиром проводят следующим образом: на испытуемые образцы бумаги, помещенные на стекла, наносят одинаковое количество капель (5—6) серного эфира, причем новую каплю наносят, не дожидаясь полного испарения предыдущей. При действии эфира смоляные кислоты растворяются в нем и перемещаются к краям капли, благодаря чему образуют вид кольца. В зависимости от количества канифоли появляются кольца различной интенсивности. Для более отчетливого выявления колец канифоли исследуемые образцы бумаги после испарения эфира помещают в ультрафиолетовые лучи, под влиянием которых эти кольца становятся более видимыми.

Чтобы канифольные кольца сделать более видимыми, поступают, где это возможно, следующим образом: одну сторону листа бумаги смачивают раствором хлорида окисного железа, а другую — раствором танина или же раствором роданистой соли (калия или аммония). В результате такой обработки внутренняя часть кольца при применении танина окрасится в черный цвет, а при роданистых солях — в кроваво-красный; канифольное кольцо остается светлым, а бумага, расположенная за этим кольцом, в зависимости от степени ее проклейки будет или бесцветной, или приобретет такую же окраску, какую имеет внутренняя часть кольца, но менее интенсивную.

Пробы со спиртом и уксусным ангидридом проводят с одним и тем же материалом и выполняют их следующим образом: вырезки из испытуемых образцов бумаги размером 1×1 см каждая помещают в отдельные пробирки, заливают каждую из них 5 мл 96° винного спирта, подкисленного ледяной уксусной кислотой, и помещают на одно и то же время (на 3—5 минут) в кипящую водяную баню. После этого полученные спиртовые вытяжки осторожно по стенкам переливают в другие пробирки с водой. В случае смоляной проклейки на границе водного и спиртового слоя появляется мутное кольцо канифоли. После этого содержимое пробирок переливают в фарфоровые чашки и выпаривают на водяной бане досуха. Каждый остаток затем растворяют в 3—10 каплях уксусного ангидрида

и прибавляют по капле концентрированной серной кислоты. В присутствии канифоли появляется быстро исчезающее красно-фиолетовое окрашивание различной интенсивности в зависимости от количества смоляной проклейки в испытуемых образцах бумаги.

Ввиду того что различные участки одного и того же листа бумаги могут содержать различное количество проклейки, следует для сравнительного исследования проводить по несколько проб.

Проба с эфиром для канифольной проклейки не является специфической, ее дают жировые пропитывающие бумагу вещества, смолистая древесная масса и ряд других растворимых в эфире веществ. Проба со спиртом также не является специфичной: мутные кольца появляются при животных и растительных жирах, при минеральных маслах, при потовых выделениях.

Проба с уксусным ангидридом и серной кислотой является характерной для канифоли. Проводя пробы с эфиром, спиртом и уксусным ангидридом в одинаковых условиях, можно по получаемым результатам всех этих проб судить об относительном количестве канифоли в исследуемых образцах бумаги, а при резкой разнице даже говорить и об их несходстве.

Для установления крахмальной проклейки вырезки испытуемых образцов бумаги одинакового размера кипятят в течение нескольких минут с 1—2 мл дистиллированной воды. К полученной отфильтрованной и охлажденной вытяжке прибавляют каплю 0,001 н. раствора йода. При крахмальной проклейке появляется синее окрашивание, а иногда только слабофиолетовое окрашивание за счет других компонентов бумаги.

Обнаружение животной и казеиновой проклейки производится при помощи общей, характерной для них так называемой биуретовой реакции. Эта реакция выполняется следующим образом: одинакового размера вырезки сравниваемых образцов бумаги кипятят несколько минут с 1—2 мл 1% раствора едкой щелочи. К полученным охлажденным вытяжкам прибавляют по каплям 1% раствора сульфата меди. В случае животного или казеинового клея появляется сине-фиолетовое окрашивание.

Для обнаружения парафиновой проклейки из исследуемых образцов бумаги производят

одинакового размера вырезки, которые помещают в разные пробирки, заливают одинаковым количеством уксусного ангидрида. Содержимого пробирок нагревают до кипения, при этом парафин переходит из бумаги в жидкость в виде взвеси, а при остывании всплывает вверх.

Наличие вискозной проклейки устанавливается при микроскопическом исследовании препаратов, окрашенных хлорцинкйодом: вискоза в этих препаратах находится на волокнах в виде сине-фиолетовых пленок.

Степень проклейки испытуемых образцов также является одним из признаков при сравнительном исследовании бумаги, не изменившей своих первоначальных свойств (не должна быть мятой и не должна иметь на своей поверхности занесенных извне посторонних веществ). При предварительной пробе на относительную степень проклейки на исследуемые образцы наносят капли дистиллированной воды и следят за впитываемостью их бумагой. На бумагах с лучшей проклейкой капля воды сохраняет свою форму более длительное время и медленнее впитывается в бумагу по сравнению с образцами, имеющими худшую проклейку¹.

Более совершенным методом определения степени проклейки является чернильно-штриховой метод (ГОСТ 1782-42). Этот метод состоит в том, что на исследуемые образцы бумаги наносят при помощи ресфедера специальными чернилами ряд последовательно утолщающихся штрихов, при этом первый штрих должен иметь ширину 0,25 мм, а ширина каждого последующего должна возрастать на 0,25 мм.

Степень проклейки по данному методу «выражают в миллиметрах ширины последнего штриха, не расплывающегося на поверхности и не проходящего на обратную сторону образца бумаги» (ГОСТ 1782-42).

Штрихи, наносимые на бумагу, должны быть заполнены чернилами, для этого к концам полученного штриха прикасаются наполненным чернилами ресфедером, при этом происходит насыщение штрихов до одинаковой степени.

¹ Лицевая и обратная стороны листа бумаги могут обладать различной впитываемостью.

Исследование минеральных веществ бумаги

Минеральные вещества бумаги могут иметь различное происхождение: они вводятся в бумагу в виде наполнителей (глина, гипс, мел, тальк, барит), в качестве одного из компонентов смоляной проклейки (глинозем), при отбелке полуфабрикатов (хлориды), при получении целлюлозы (сульфаты) и т. п.

Исследование бумаги на минеральные вещества следует производить после ее озоления, кроме обнаружения хлоридов и сульфатов, которые выявляются непосредственно на вырезках сравниваемых образцов бумаги по описанной ниже методике.

Для выявления хлоридов вырезки из исследуемых образцов бумаги помещают на 5 минут в 1% раствор нитрата серебра, подкисленного азотной кислотой, при этом хлориды переходят в нерастворимое соединение (AgCl). После этого с целью удаления остаточного количества нитрата серебра вырезки промывают дистиллированной водой, подкисленной азотной кислотой, до тех пор, пока промывные воды не будут давать мути при прибавлении соляной кислоты. Промытые образцы обрабатывают в течение 3 минут раствором, состоящим из одной части 35% раствора формалина и 10 частей 2% раствора едкого натра, и затем промывают 2—3 раза дистиллированной водой.

При обработке щелочным раствором формалина происходит восстановление хлорида серебра до металлического, которое и является косвенным показателем качественного и относительного количественного содержания хлоридов в испытуемых образцах бумаги.

Выявление сульфатов производится фиксацией их во взятых вырезках бумаги в виде свинцовой соли. Вырезки из исследуемых образцов помещают на 5 минут в 1% раствор нитрата свинца для перевода сульфатов в нерастворимую свинцовую соль их, а затем промывают дистиллированной водой, насыщенной сульфатом свинца, до исчезновения реакции промывных вод с серной кислотой. Промывание производят с целью удаления избыточного количества нитрата свинца. Промытые образцы помещают в щелочной раствор сульфида натрия для перевода сульфата свинца в сульфид.

В результате этой обработки в зависимости от относительного количества сульфатов испытываемые образцы будут окрашиваться от буровато-желтого до темно-бурого цвета.

Бумаги одного и того же сорта, имеющие одинаковый в качественном и количественном отношении состав по волокну, содержащие одно и то же проклеивающее вещество, могут отличаться друг от друга по содержанию в них хлоридов и сульфатов. Этот признак при исключении занесения хлоридов и сульфатов в бумагу извне в процессе пользования ею и при вытравливании находившегося на ней текста может служить показателем несходства исследуемых материалов.

Бумага в зависимости от ее назначения может содержать различное количество золы и по этому признаку ее делят на четыре группы.

К первой группе относится бумага «беззольная» с содержанием золы до 1% (папиросная, фильтровальная, конденсаторная и др.). Ко второй группе — «малозольная» с содержанием золы до 5% (курительная — не более 1,5%, мундштучная — не более 5%, раскурочная — не более 3,5% и др.). К третьей группе относится бумага «средней зольности» с содержанием золы от 6 до 15% (карточная — 7%, писчая — 8%, офсетная № 1 и 2 — 10% и № 3 — 7%; литографская № 1 и 2 — 10% и № 0 — 12%, типографская № 2 — 12% и № 3 — 10% и др.). К четвертой группе — «высокозольная» с содержанием золы свыше 15% (типографская № 1 — не менее 15%, тифдрук № 0 — 18% и № 2 — не менее 15%).

Общее количество золы в исследуемых образцах бумаги определяют озолением равных количеств ее (по площади) в фарфоровых тиглях. Полученную золу взвешивают на аналитических весах. Резкое колебание веса золы неизношенных и незагрязненных образцов бумаги указывает на их несходство.

После определения общего количества золы устанавливают ее качественный состав. С этой целью золу обрабатывают 10—12% соляной кислотой — в раствор переходят соединения алюминия, кальция (мел), магния (магнезит); в нерастворимом остатке будут находиться силикаты алюминия (каолин), магния (тальк и асбестин) и сульфат бария.

Солянокислую вытяжку нагревают почти до кипения и подщелачивают аммиаком. Реакция должна быть слабо щелочной. Избыток аммиака, если он образовался, удаляется нагреванием или нейтрализацией соляной кислотой. В результате этой операции ионы алюминия и железа в виде гидроокисей выпадут в осадок, а ионы кальция, магния и бария окажутся в растворе.

Для обнаружения ионов алюминия и железа выпавшие от аммиака гидраты окисей (алюминия и железа) отделяют от раствора центрифугированием, промывают 2% раствором нитрата аммония, к которому прибавлено несколько капель аммиака. Промытый осадок в центрифужной пробирке обрабатывают горячей 10% соляной кислотой. Солянокислый раствор доводят до слабокислой реакции прибавлением к нему аммиака. Затем каплю этого раствора наносят на фильтровальную бумагу, предварительно пропитанную раствором желтой кровяной соли и высушенную. Находящийся в растворе ион железа образует с желтой кровяной солью синее пятно берлинской лазури, а ион алюминия оказывается за пределами пятна. Для перемещения основной массы иона алюминия во внешнюю зону, в середину образовавшегося пятна, вносят каплю воды. Выявление иона алюминия производят смачиванием пятна спиртовым раствором ализарина, после чего бумагу помещают в пары аммиака, а затем подсушивают, при этом появляется красное кольцо алюминиевого лака-ализарина.

Для обнаружения ионов кальция каплю центрифугата по отделении гидроокисей алюминия и железа помещают на предметное стекло и к ней добавляют каплю разбавленной серной кислоты. Ионы кальция дают тотчас или через некоторое время (в зависимости от их концентрации) характерные кристаллы в виде игл, иногда собранных в розетки (см. рис. 24)¹.

Обнаружение иона магния производят переводением его в фосфат с предварительным удалением из раствора ионов кальция (в случаях их присутствия).

¹ При обнаружении иона кальция следует иметь в виду, что его могут заносить в бумагу при травлении находившегося на ней текста хлорной известью.

Ионы кальция удаляют в виде оксалатов путем прибавления к исследуемому аммиачному раствору оксалата аммония. Каплю раствора, не содержащего ионов кальция, помещают на предметное стекло, затем добавляют к ней каплю раствора аммиака и кристаллы двухзамещенного фосфата натрия. В присутствии иона магния получаются в зависимости от его количества кристаллы аммоний-магниевый фосфата различной формы: в виде звездочек, трапеций и прямоугольных призм.

Для обнаружения составных частей золы ее сплавляют в платиновой чашечке или в ушке платиновой иглы с 5—6-кратным количеством карбоната натрия. Сплав обрабатывают горячей водой и остаток делят на две части; в одной из них обнаруживают ион бария, а в другой — силикат ион.

Для обнаружения иона бария осадок, находящийся во взятой части раствора сплава, отделяют центрифугированием, промывают сначала насыщенным раствором соды, а потом дистиллированной водой до полноты удаления сульфатов, что определяют реакцией промывных вод с хлоридом бария в солянокислой среде. Промытый осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте. Солянокислый раствор выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в дистиллированной воде и с водным раствором проводят следующие реакции на ион бария:

Каплю раствора помещают на предметное стекло и прибавляют к ней каплю 1% раствора хромата калия. Ион бария дает желтый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте и растворимый в минеральных кислотах.

К другой капле раствора, также помещенной на предметное стекло, прибавляют маленькую каплю серной кислоты с удельным весом 1,84. Препарат нагревают на пламени горелки до появления тяжелых белых паров серного ангидрида и по охлаждении исследуют под микроскопом. В присутствии иона бария тотчас или же через несколько часов появляются характерные для его сульфата кристаллы чечевицеобразной формы, крестообразно сложенные (см. рис. 22).

Обнаружение иона кремневой кислоты производят непосредственно из водного раствора сплава по методике, указанной на стр. 131—132.

Обна
в раство
раствора
ее в нер
кисляю
получен
рованно
ее кажд
ций оста
ной сол
кремнево
алюмини
выше (с

Схе

1. Пр
производ
ее изно
в ультра
дающем
вания б
а) Ра
ресценци
б) Н
знаков
рассматр
в других
разцов.
в) Н
графлен
водяных
ниваем
г) Р
маги, не
щине, с
их сход
д) С
облачно
печаток
разцов
необход

Обнаружение ионов алюминия, железа и магния в растворе сплава проводят после освобождения этого раствора от кремневой кислоты путем перевода ее в нерастворимое состояние; для этого раствор подкисляют соляной кислотой, выпаривают его досуха; полученный остаток 2—3 раза обрабатывают концентрированной соляной кислотой с последующим удалением ее каждый раз выпариванием. После указанных операций остаток обрабатывают кипящей водой, подкисленной соляной кислотой; раствор отделяют от осадка кремневой кислоты и подвергают исследованию на ионы алюминия, железа и магния по методике, изложенной выше (см. стр. 43).

Схема сравнительного исследования бумаги

1. При сравнительном исследовании бумаги вначале производят ее визуальный осмотр, отмечают степень ее изношенности, загрязненность, цвет, флуоресценцию в ультрафиолетовых лучах. Рассматривают ее в проходящем и отраженном свете. Результаты этого исследования будут иметь следующее значение.

а) Различный цвет белых бумаг и разная их флуоресценция еще не указывают на несходство этих бумаг.

б) Наличие в одних исследуемых образцах водяных знаков и прозрачных линий, обнаруживаемых при рассматривании в проходящем свете, и отсутствие их в других, указывает на несходство исследуемых образцов.

в) Несовпадение взаимного расположения линий графления и прозрачных линий, несовпадение рисунков водяных знаков также указывают на несходство сравниваемых образцов.

г) Резкое несовпадение исследуемых образцов бумаги, не имеющих следов изношенности, по весу, толщине, светопроницаемости, лоску и помолу исключает их сходство.

д) Совпадение веса, толщины, светопроницаемости, облачности, лоска, помола, одинаковые сорность и отпечаток сетки указывают на сходство сравниваемых образцов только по этим признакам; в подобных случаях необходимо дальнейшее исследование.

2. Если сходство образцов бумаги исследованием, приведенным в п. 1, не исключается, тогда следует переходить к пробе на лигнин и к определению группы и рода волокон бумаги как путем микроскопического исследования приготовленных из нее препаратов, так и с применением хлорцинкйода.

Резкое различие в содержании лигнина и различная композиция (в качественном и количественном отношении) являются абсолютным признаком несходства сравниваемых образцов бумаги.

Различные результаты исследования на степень отбелки целлюлозы в сравниваемых образцах бумаги также указывают на их несходство.

3. При сходстве исследуемых материалов по их композиции, а также по степени отбелки входящей в их состав целлюлозы производят установление наличия проклеивающих веществ, их природу и относительное количество.

Резко несовпадающие количества (относительные) проклеивающих веществ, а также различная их природа являются признаком, исключающим сходство сравниваемых образцов бумаги.

4. В случае установления сходства бумаги и по проклейке проводят сравнительное ее исследование по минеральным веществам (определяют хлориды, сульфаты, количество золы и ее состав).

а) Различное количество как хлоридов, так и сульфатов, при исключении случайного попадания их в исследуемые объекты, указывает на несходство сравниваемых образцов бумаги.

б) Резкие колебания в количестве золы и ее различный состав исключают сходство сравниваемых образцов бумаги.

5. При получении одинаковых результатов при сравнительном исследовании бумаги по приведенным в пп. 1, 2, 3, 4 признакам следует говорить о сходстве лишь по этим признакам.

ЛИТЕРАТУРА

- Баранов Н. А., Добровольский Г. С. Технология бумажного производства. Гослесобумиздат. М.—Л., 1953.
Березин Б. И. Печатные бумаги и их применение. Гизлегпром. М.—Л., 1949.

- Бокариус К. Н. Микроскопическое исследование бумаги в целях ее групповой идентификации. Теория и практика криминалистической экспертизы. Сб. 2. М., 1956.
- Выборнова А. А. Криминалистическое исследование некоторых вещественных доказательств. Советская криминалистика на службе следствия. В. 5. М., 1953.
- Выборнова А. А. Судебнохимическое исследование вещественных доказательств. М., 1955.
- Гончаров А. Я. Сборник стандартов по бумажной и целлюлозной промышленности на 1/VII 1940 г.
- Иванов Н. Д. и Зотова-Спановская Н. П. Испытание бумаги. Гослестехиздат. М., 1936.
- Истрин В. А. Полиграфическое материаловедение. Госиздат. М., 1953.
- Коренман И. М. Микрокристаллоскопия. Госхимиздат. М., 1955.
- Кулев И. Г. Методы повышения зольности бумаги. Госбумиздат, М., 1941.
- Новикова Н. В. К вопросу идентификации бумаги химическим и микроскопическим способами. Судебная экспертиза. Сб. 1. Иваново, 1934.
- Соколов С. М. Криминалистическое исследование бумаги. Советское государство и право, 1940, № 10.
- Соколов С. М. Сравнительное судебнохимическое исследование бумаги. Дисс. М., 1945.
- Сутермейстер Э. Химия в производстве бумаги и ее полуфабрикатов. Гослестехиздат. М.—Л., 1933.
- Тягай Д. Н. Сорта бумаги и картона. Гизлегпром. М.—Л., 1932.
- Файгель Ф. Капельный анализ. Госхимтехиздат. М.—Л., 1933.
- Фотиев С. А. Краткий курс технологии бумаги. Госбумиздат. М., 1944.
- ГОСТ 1882-42. Бумага и картон. Методы испытаний. М., 1943.
- Сборник общесоюзных стандартов и технических условий, применяемых в полиграфической промышленности. Стандартгиз, 1950.
- Техническая энциклопедия. Т. 2, 1930, стр. 782—827. Бумаги испытание — бумажное производство.
-

Глава II

СУДЕБНОХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ЧЕРНИЛЬНЫХ И КАРАНДАШНЫХ ШТРИХОВ, ОТТИСКОВ ШТАМПОВ И ПЕЧАТЕЙ, ВЫТРАВЛЕННОГО ТЕКСТА В ДОКУМЕНТАХ, ЭКСПЕРТИЗА ПО ВЫЯВЛЕНИЮ НЕЧИТАЕМЫХ ТЕКСТОВ

§ 1. Криминалистическое значение этого рода экспертиз и разрешаемые ими вопросы

Потребность в проведении указанных судебнохимических экспертиз возникает в связи с выяснением следующих обстоятельств:

1) установление подлинности документов, заполняемых чернилами определенного состава, или документов, которые по своему возрасту могли быть написаны чернилами только определенного вида;

2) выявление материальных изменений в документах (в расписках получения денег или материальных ценностей, в больничных листах, в различного рода удостоверениях и т. п.) в виде исправлений, вставок и дописок;

3) установление сходства материалов письма, которыми выполнен текст исследуемого документа с материалами письма документов или с чернилами (карандашами) подозреваемых;

4) определение сходства красок в оттисках штампов и печатей;

5) установление в документе факта удаления путем вытравливания имевшегося в нем текста и обнаружения веществ, использованных для этой цели;

6) выявление нечитаемых текстов (невидимого, выцветшего, вытравленного, вытертого и залитого).

По приведенным материалам на разрешение судебнохимической экспертизы могут быть поставлены следующие основные конкретные вопросы.

1. К какому виду относятся чернила, которыми написан представленный документ.

2. Одинаковыми ли чернилами (карандашом) написаны отдельные фрагменты документа (подписи, даты, предполагаемые дописки, вставки и т. д.) и остальной текст его.

3. Одинаковыми ли чернилами (карандашами) выполнены направляемые на экспертизу документы.

4. Сходны ли между собой направляемые чернила (карандаши) и чернила (карандаши), которыми написаны представленные документы.

5. Одинаковыми ли красками выполнены оттиски штампов (печатей) на представленных материалах.

6. Не производилось ли в представленном документе удаления текста путем его вытравливания.

7. Какое вещество применялось для удаления (вытравливания) текста в документе.

8. Не имеется ли в представленном материале невидимого текста (тайнописи) и каково его содержание.

Перед экспертизой ставятся еще и вопросы установления возраста документа по находящимся в нем штрихам и восстановления выцветших, вытравленных, вытертых и залитых текстов.

§ 2. Краткие данные о чернилах и об их составе

Чернилами в более широком понятии называют растворы красителей или же взвеси их, предназначенные для письма по бумаге, для воспроизведения чертежей (тушь), для пропитывания машинописных лент, для получения оттисков с гектографа и т. д.

Первой жидкостью, использованной для письма, была китайская тушь, изобретенная за 2700—2600 лет до нашей эры.

В дальнейшем в качестве чернил стали пользоваться и другими жидкостями, представляющими собой взвеси сажи, охры, киновари и тщательно измельченного порошка золота и серебра в яичном белке или в жидком

клее типа гуммиарабика или растворы растительных и животных красителей (сеппи, пурпура, краппа и др.).

Во 2 веке н. э. в Риме писали уже железодубильными чернилами, способ изготовления которых являлся секретом узкого круга лиц (переписчиков). Более широкое распространение этого вида чернила, изготовленные из чернильных орешков, получили лишь в XIV веке. Позднее появились и другие чернила — кампешевые, предложенные Рунге в 1847 г., и анилиновые, изготовленные примерно в 1856 г.

Применяемые в настоящее время чернила для письма на бумаге представляют собой водные или спиртоводные растворы красителей или взвеси их, дающие штрихи, относительно стойкие к воздействию внешних факторов (света, воздуха и влаги).

Однако растворы красителей или их взвеси еще не представляют собой полноценных чернил, так как они не имеют соответствующей вязкости, необходимой для равномерного стекания их с пера и образования на бумаге нерастекающихся штрихов. С целью придания чернилам вязкости к ним прибавляют так называемые загустители. В некоторых видах чернил загустители имеют и другое назначение — удержание взвесей в растворах. В качестве загустителей в настоящее время используют главным образом патоку, сахар и декстрин.

Загустители, а также и другие составные части некоторых чернил являются хорошей питательной средой для плесени, понижающей качество чернил. Для предупреждения появления плесени к чернилам прибавляют вещества, обладающие соответствующими свойствами, — антисептики (салициловые препараты, формалин, фенолы, спирт, уксусная кислота и др.).

Таким образом, в состав чернил входят, кроме красителей, еще загустители и антисептики. Чернила, предназначенные для письма на бумаге, имеют различные названия в зависимости от их состава, назначения и цвета. По составу эти чернила разделяются на три вида: железодубильные, кампешевые и анилиновые; по назначению — на канцелярские (для письма документов, не подлежащих длительному хранению), документные (для документов, предназначенных для длительного хранения) и на школьные (для письма учащихся школы), а по цвету — на черные и цветные.

Для сравнительного исследования чернильных штрихов более рациональной классификацией является классификация по цвету.

Черные чернила

Черные чернила по составу могут быть различного вида — железодубильные, кампешевые и анилиновые. К этой же группе чернил следует отнести и черную тушь.

Железодубильные чернила свое название получили от основного сырья, применяемого для их изготовления — дубильных веществ и соединений железа. Вначале для изготовления железодубильных чернил применяли вытяжки из дубильных (чернильных) орешков; чернила, получаемые из этих вытяжек, назывались железо-орешковыми. Впоследствии, когда было установлено, что в состав дубильных веществ, употребляемых для получения чернил, входит танин, то и его стали применять для изготовления этого вида чернил. Чернила, получаемые на базе танина, стали называть железо-таниновыми. С выяснением состава танина одну из его составных частей — галловую кислоту — стали также использовать для выработки чернил, которые стали называться железо-галловыми.

Другим основным сырьем для выработки железодубильных чернил является закисное соединение железа (железный купорос), которое, окисляясь, дает с дубильными веществами (танин, галловая кислота) соединение черного цвета.

Железодубильные чернила могут быть получены двумя способами. Чернила, изготовленные по первому, более старому, способу (железо-орешковые), получают свойственную им глубоководную окраску в результате того, что смесь растворов дубильных веществ (вытяжка из чернильных орешков) и железного купороса подвергают так называемому созреванию. В процессе созревания происходит окисление закисного железа в окисное и образование, как отмечено выше, соединения черного цвета, которое в готовых чернилах будет находиться в виде взвеси.

При изготовлении чернил по второму способу (железо-таниновых и железо-галловых) указанного выше со-

зревания не проводят, а поэтому в процессе их получения они должного цвета не приобретают.

С целью предупреждения образования в чернилах соединения железа с танином (галловой кислотой) и выпадения его в осадок в них вводят соляную кислоту.

Для придания соответствующего цвета как самим чернилам, так и штрихам, выполненным ими, к этим чернилам прибавляют временный краситель. В качестве временного красителя применяют какую-либо органическую, водорастворимую краску, главным образом синего, зеленого или голубого цвета, устойчивую по отношению к кислотам.

Штрихи, выполненные чернилами, изготовленными по второму способу, вначале имеют оттенок введенного в них красителя. Со временем эти штрихи приобретают черный цвет вследствие образования соединения окисного железа с танином (галловой кислотой)¹.

Отдельные виды таниновых чернил имели специальные названия, указывающие на характер вводимого в них временного красителя. Так, известны чернила ализиариновые и антраценовые.

Штрихи чернил типа железо-орешковых по своим свойствам отличаются от штрихов типа железо-таниновых — пигмент первых располагается в основном на поверхности бумаги; пигмент же вторых, образовавшийся уже в самих штрихах, более глубоко проникает в толщу бумаги.

В настоящее время чернила типа железодубильных известны под названием железо-галловых чернил.

Железо-галловые чернила в нашей стране в период 1923—1937 гг. не вырабатывались. В 1937 г. фабрикой «Химкраска» были выпущены чернила типа железо-галловых под маркой «Стандарт», изготавливаемые по следующей прописи: дубового экстракта 120 г, глицерина 0,6 г, соляной кислоты 2,5 г, салициловой кислоты 1 г, железного купороса 50 г, щавелевой кислоты 0,9 г, глюкозы 20 г, голубой чернильной 10 г, серной кислоты 2 г, азотной кислоты 3,1 г и фенола 1 г.

¹ С возрастом по краям штрихов железо-дубильных чернил может появиться желто-коричневая кайма

Чернила «Стандарт» широкого распространения не имели.

Железо-галловые чернила можно изготовить и по более простым прописям.

Кампешевые чернила получили свое наименование от названия применяемого для их изготовления основного сырья — экстракта кампешевого дерева.

При производстве чернил используется одна из составных частей кампешевого экстракта — гематоксилин ($C_{16}H_{14}O_6$), который в чистом виде является бесцветным веществом, но, окисляясь, переходит в гематеин ($C_{16}H_{12}O_6$), имеющий пурпурно-красное окрашивание. Гематеин обладает способностью вступать в реакцию с соединениями металлов и давать при этом лаки различного цвета. С хромом получается лак сине-черного цвета, с железом — черного, с медью — зеленовато-синего, с алюминием — синего и с оловом — фиолетового цвета.

При изготовлении кампешевых чернил раствор гематоксилина подвергают окислению путем добавления к нему хромпика, при этом, как указано выше, гематоксилин переходит в гематеин, а хром восстанавливается из шестивалентного в трехвалентный. Трехвалентный хром с гематеином дает лак и сообщает чернилам сине-черное окрашивание. Иногда при несоблюдении рецептуры кампешевые чернила и штрихи, ими выполненные, имеют не сине-черный цвет, а буроватый.

До Великой Отечественной войны кампешевые чернила вырабатывались в СССР многими предприятиями и выпускались под названиями: «ученические», «школьные», «кампешевые», «черные», «пионер». При выработке этих чернил брали кампешевого экстракта 3—6%, хромпика 0,4—3%, соляной кислоты 1—6,5%; в качестве загустителей применялись или декстрин (0,5—2%), или патока (0,4—8%), а в качестве антисептика главным образом карболовая кислота (0,1—1%), а в отдельных случаях формалин и салициловая кислота.

Кроме того, отдельные предприятия в кампешевые чернила вводили еще железный купорос (0,1—1%).

Объектами сравнительного химического исследования могут быть штрихи документов, написанных кампешевыми или железо-галловыми чернилами отечест-

венного изготовления до 1941 г., а также чернилами этих видов, выработанными за рубежом. Поэтому железо-дубильные и кампешевые чернила, как показала практика, не потеряли своего криминалистического значения и по настоящее время.

Черные «анилиновые чернила» представляют собой водный раствор черного органического красителя с добавлением к нему загустителя и антисептика. В качестве красителей применяется водорастворимый нигрозин, нафтоловый сине-черный и кислотно-черный, состоящий из трех красителей — сине-черного, оранжевого и бордо.

Первые два вида чернил в соответствии с примененными красителями называются «нигрозиновыми» и «нафталовыми».

Цветные чернила

Применяемые в настоящее время цветные чернила являются анилиновыми. Они бывают фиолетовыми, синими, зелеными и красными. При изготовлении чернил могут быть использованы многие водорастворимые светостойчивые красители; однако на практике применяют лишь некоторые из них.

Так, для приготовления красных чернил могут применяться эозин, родамин В, кислотно-красный С, кислотный ярко-красный, кислотно-красный Н, фуксин кислый и фуксин основной; для синих чернил — метиленовая голубая, кислотно-синий К, прямой голубой, азур I, азур II и кислотно-голубой З; для фиолетовых чернил — основной фиолетовый К, кислотный фиолетовый и кристаллическая фиолетовая; для зеленых чернил — бриллиантовая зеленая, малахитовая зеленая, метиленовая зеленая и кислотно-зеленая.

Известные анилиновые чернила бывают двух видов — обыкновенные писчие (канцелярские и школьные) и чернила для авторучек, причем последние по своим качествам должны быть лучше первых. Чернила для авторучек могут быть изготовлены по следующей прописи: сахара 0,41%, фенола 0,31%, этиленгликоля или глицерина 3,97%, воды 96,33% и органического красителя — 0,81% (для синих чернил — один метиленовый голубой или с добавлением основного фиолетового, для зе-

ленных — кислотно-зеленый и для красных — кислотно-красный 2с и кислотно-ярко-красный).

По некоторым прописям в чернила для авторучек вводят еще винный спирт.

В обыкновенные цветные писчие чернила атиленгликоля или глицерина, как правило, не прибавляют, а в качестве загустителя вместо сахара вводят декстрин или патоку.

Кроме жидких чернил, в продаже имеются и так называемые сухие чернила, состоящие из анилинового красителя соответствующего цвета (метиленового фиолетового, кислотно-черного, метиленового голубого и др.) и декстрина (загустителя). Сухие чернила бывают в порошке и таблетках; последние в своем составе могут содержать еще и поваренную соль.

Тушь

Тушь бывает различных видов — черная и цветная, жидкая и сухая, казеиновая и шеллачная. Она изготовляется по различным прописям.

В состав черной жидкой туши входят: казеин, бура, нашатырный спирт, фенол, газовая канальная сажа и вода; сухая черная тушь может состоять из столярного клея (вместо казеина), глицерина, сахара, каолина, желчи и газовой канальной сажи или из столярного клея, сахара, глицерина, фенола, каолина, пигмента голубого фталоцианинового, диспергатора НФ и газовой канальной сажи.

Шеллачная тушь в СССР вырабатывается лишь по особому заказу небольшими партиями.

Цветная тушь изготовляется примерно по тем же прописям, что и черная, с заменой лишь сажи органическими красителями и с прибавлением формалина. Из органических красителей обычно применяют следующие: основной фиолетовый К (метиленовый фиолетовый) и метиленовый голубой для синей туши (кобальт), кислотно-ярко-красный и прямой красный для карминовой туши; кислотно-оранжевый — для оранжевой; метаниловый желтый — для желтой; прямой коричневый К и кислотно-оранжевый — для коричневой (сиена жженая) и кислотно-зеленый — для зеленой туши и ряд других.

§ 3. Исследование чернильных штрихов

При исследовании чернил в штрихах применяют физические и химические методы. В связи с тем что при химическом исследовании в большинстве случаев происходит частичная порча документа, в первую очередь используют физические методы, а затем уже химические, если в этом возникает необходимость.

При поступлении на экспертизу жидких чернил для сравнительного исследования их с чернилами, которыми выполнены представленные документы, этими чернилами пишут текст на бумаге, одинаковой с бумагой данного документа. Этот написанный текст подвергают сравнительному исследованию только через несколько дней.

Исследование штрихов черного цвета начинают с установления вида чернил, которыми они выполнены.

Установление вида черных чернил в штрихах

На исследуемые штрихи наносят при помощи капилляра капли 18% соляной кислоты, при этом чернила в зависимости от их вида будут реагировать по-разному.

Железо-галловые чернила, содержащие временный краситель, от действия соляной кислоты теряют свойственный им глубокий черный цвет вследствие разложения соответствующего соединения железа и принимают окраску временного красителя (синюю, голубую, зеленую).

При чернилах, не содержащих временного красителя, штрихи от действия соляной кислоты обесцвечиваются.

В случае получения указанной положительной реакции с соляной кислотой следует дополнительно провести еще и реакцию на ион железа.

Установление иона железа производят следующим образом. Нанесенные для определения вида чернил капли 18% соляной кислоты, предварительно проверенной на отсутствие иона железа, снимают при помощи фильтровальной бумаги. На снятые на фильтровальную бумагу капли наносят каплю 1% раствора желтой кровяной соли или каплю такого же раствора

роданида аммония (калия) — в присутствии железа в первом случае появляется синее окрашивание вследствие образования берлинской лазури, а во втором — кроваво-красное окрашивание — роданида железа.

Не рекомендуется реакцию образования берлинской лазури проводить непосредственно на штрихах, так как желтая кровяная соль со временем в результате разложения сама по себе дает берлинскую лазурь, что приводит к бесцельной порче документа.

В случае невозможности снять каплю соляной кислоты из-за плохой проклейки бумаги для реакции на железо с исследуемых штрихов делают соскобы.

Кампешевые чернила от соляной кислоты вначале дают красноватые расплывы, а через некоторое время принимают пурпурно-красное окрашивание. Дополнительно к реакции с соляной кислотой при кампешевых чернилах предлагают проводить и реакцию на наличие иона хрома.

Для обнаружения иона хрома на исследуемые штрихи наносят каплю реактива, состоящего из 2% водного раствора гипохлорида натрия, содержащего 2% хлорида бария. При действии этого реактива цвет, свойственный кампешевым чернилам, исчезает и штрихи приобретают бледно-желтоватое окрашивание, не исчезающее от капли 10% уксусной кислоты. После этого на штрих наносят каплю 1% раствора дифенилкарбазида и 1—2 капли разбавленной серной кислоты, при этом должно появиться фиолетовое окрашивание. (Эта реакция не всегда получается.)

Анилиновые черные чернила от 18% соляной кислоты или совсем не изменяют своего цвета, или же появляются лишь красноватые расплывы. В дополнение к реакции с соляной кислотой при черных анилиновых чернилах следует провести реакции, которые применяют при сравнительном исследовании штрихов анилиновых чернил.

Черная тушь от 18% соляной кислоты совершенно не изменяет своего цвета. Подтверждением наличия черной туши в штрихах является отсутствие их расплывов при нанесении капли воды и наличия в них сажи (углерода).

Для исследования на сажу соскобы с исследуемых штрихов помещают на предметное стекло в кап-

лю воды и рассматривают под микроскопом. При туше в поле зрения микроскопа будут наблюдаться черного цвета бесформенные глыбки, нерастворимые ни в слабых, ни в концентрированных минеральных кислотах, а также в царской водке.

Сравнительное исследование чернил в штрихах

При сравнительном исследовании штрихов всех видов чернил изучают: 1) их строение; 2) копировальные свойства; 3) устанавливают наличие в них хлоридов; 4) загустителей (декстрина и сахара); 5) антисептиков (фенола).

Штрихи кампешевых чернил, кроме того, исследуют на сульфат-ион и на ион железа; железогалловых — на сульфат-ион, на ион железа и на наличие временного красителя, а в штрихах анилиновых чернил подвергают исследованию красители с целью установления их сходства.

1. Строение сравниваемых штрихов может быть неодинаковым за счет находящихся в них посторонних веществ, не имеющих непосредственного отношения к чернилам.

Таковыми веществами могут являться частицы графита, встречающиеся в чернилах, изготовляемых из стержней графитных копировальных карандашей, частицы пыли, попадающие в чернила при их хранении в открытом виде, глыбки коагулированных разнородных красителей (кислотных и основных), кристаллы хлорида и сульфата натрия и т. д. Изучение строения штрихов производят с помощью лупы или микроскопа.

В. М. Николайчик предлагает для изучения микрокартины штрихов применять электронный микроскоп и электронографию, при этом он считает, что можно идентифицировать штрихи по имеющимся в них частицам красителей и кристаллам минеральных веществ.

По строению можно отличить штрихи цветной туши от штрихов цветных чернил: в первых из них имеются блестящие чешуйки, которых в чернильных штрихах не встречается.

2. Копировальные свойства штрихов выражаются в способности этих штрихов переходить в той или иной степени на влажную поверхность при контактировании с ней. Эти свойства штрихов зависят от состава бумаги, на которой они находятся, от условий хранения и возраста их, от состава чернил, которыми они выполнены.

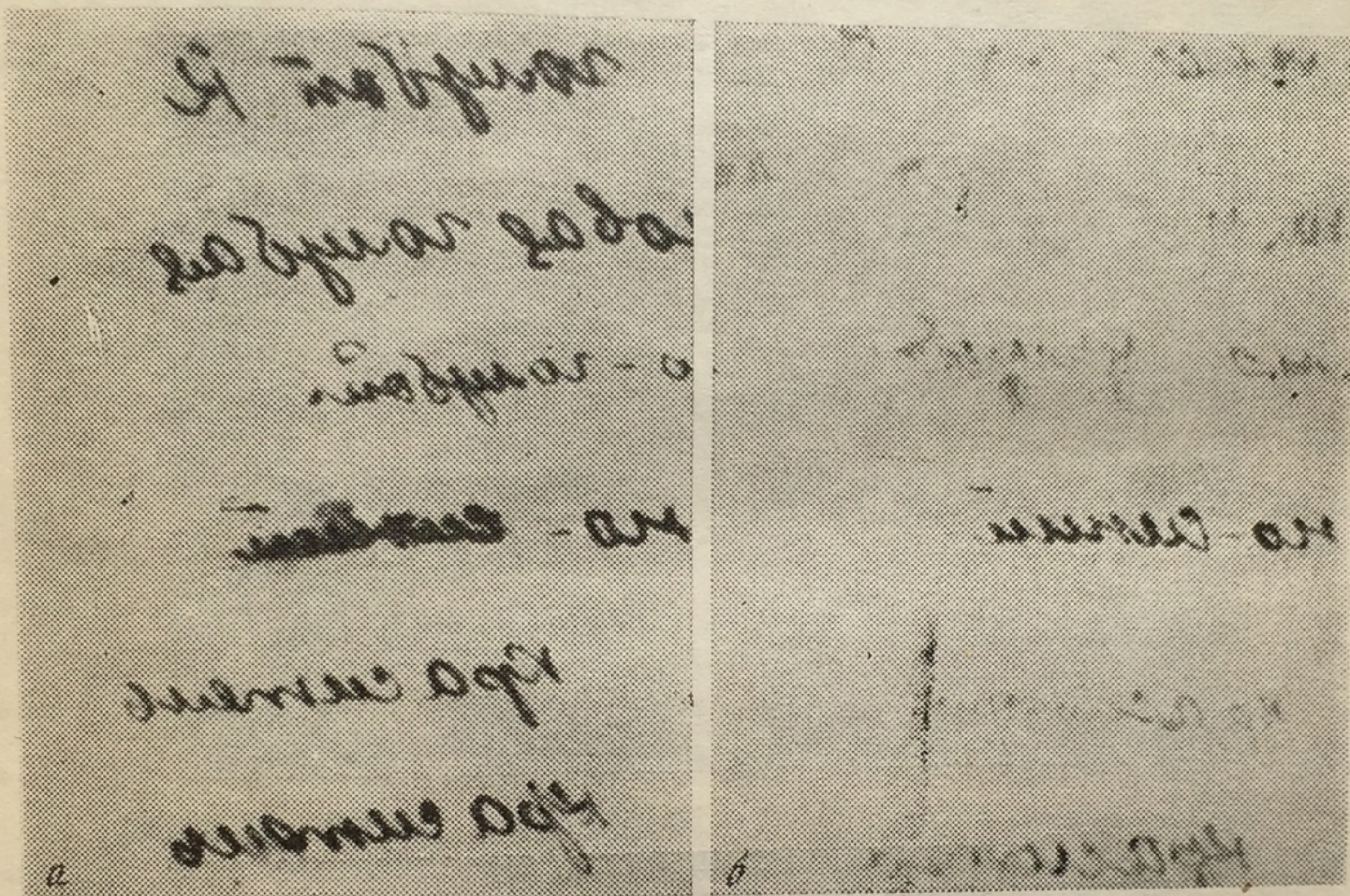


Рис. 10. Зависимость степени откопировки чернильных штрихов от сорта бумаги.

а—откопированные чернильные штрихи с бумаги № 1; б—откопированные чернильные штрихи с бумаги № 2.

Непосредственное влияние на копировальные свойства оказывает проклейка бумаги — штрихи, находящиеся на бумаге с хорошей проклейкой, при прочих равных условиях будут копироваться лучше, чем штрихи таких же чернил на бумаге с худшей проклейкой (рис. 10).

Возраст штрихов и состав чернил также являются важными факторами, от которых зависят их копировальные свойства; с увеличением возраста эти свойства, как правило, уменьшаются, причем в различной степени, в зависимости от состава чернил; в штрихах анилиновых чернил копировальные свойства сохраняются значи-

тельно дольше (до нескольких лет), чем в штрихах чернил другого вида — кампешевых и железодубильных (рис. 11).

Влияние состава бумаги и условий хранения на копировальные свойства ограничивают использование этих свойств лишь случаями сравнительного исследования штрихов в одном документе.

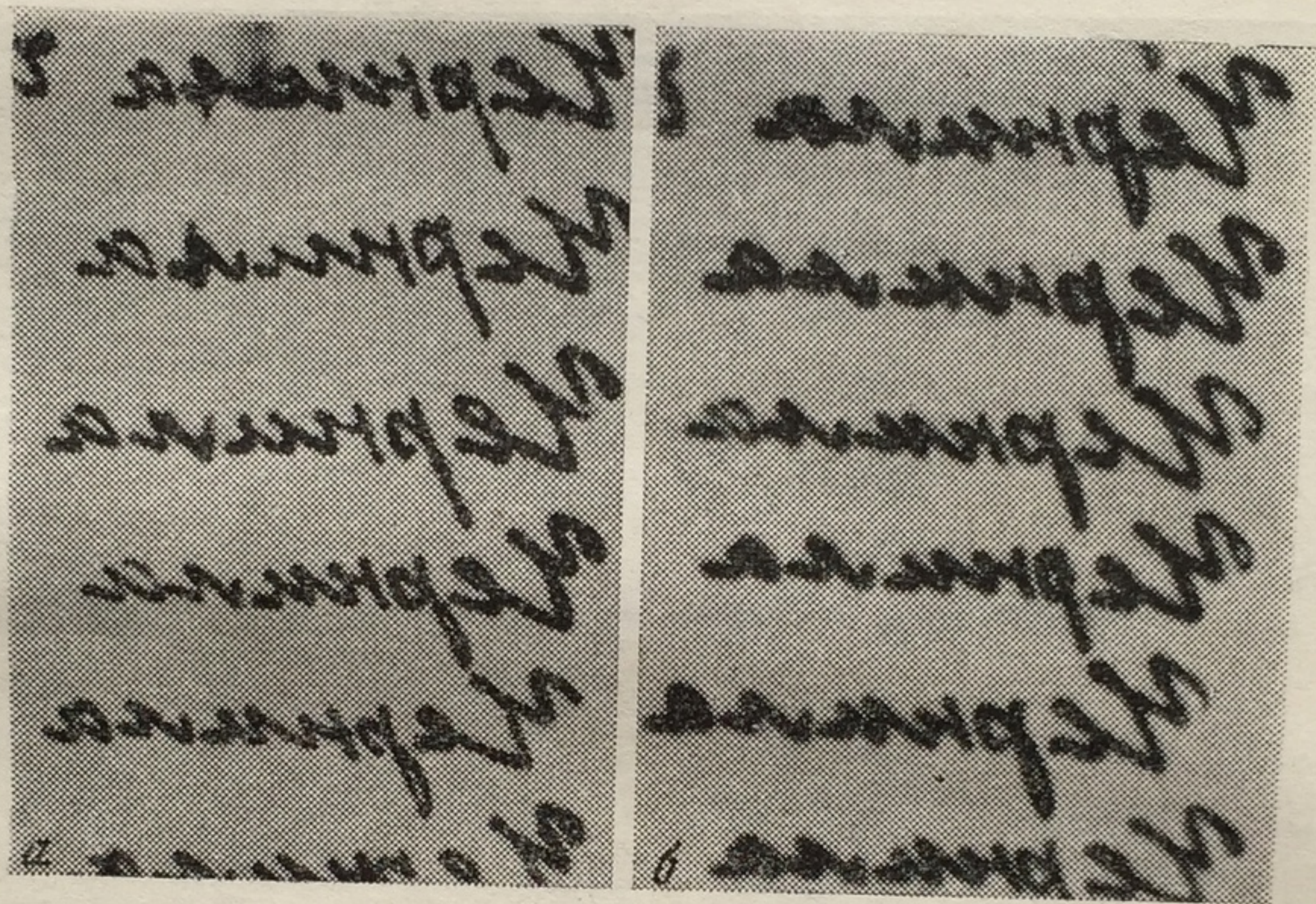


Рис. 11. Откопированные штрихи, выполненные анилиновыми чернилами и имеющие возраст 14 лет.
а — нафтоловыми; б — нигрозиновыми.

Получение различной степени копировки с исследуемых штрихов, одинаковых по ширине и окраске, указывает или на различное время выполнения их, или на неодинаковый состав чернил, которыми они написаны (то и другое содействует установлению вставок и дописок).

Для получения откопировок со штрихов можно воспользоваться бесцветной дактилоскопической пленкой, папирсной бумагой и отфиксированной фотобумагой. На практике применяют преимущественно фотобумагу, которую предварительно обрабатывают раствором гипосульфита, промывают водой и высушивают. Перед употреблением отфиксированную фотобумагу размачивают в воде, снимают с нее фильтровальной бумагой избыток влаги, а затем прикладывают ее со сторо-

ны эмульсии на несколько минут на исследуемые штрихи, примерно одинаковые по интенсивности окраски. Копировку следует проводить в одних и тех же условиях, т. е. в течение одного и того же времени и под одним и тем же прессом. В целях предупреждения порчи документа необходимо следить за тем, чтобы не произошло сильного склеивания эмульсии фотобумаги с бумагой документа¹.

О копировальной способности исследуемых штрихов можно также судить и по растворению их красителя в нанесенных каплях воды.

3. Обнаружение хлоридов в штрихах. Соляная кислота или ее соли (хлориды) являются составной частью железо-галловых, большинства кампешевых и некоторых анилиновых (изготавливаемых из хлористоводородных солей органических красителей и из таблеток с поваренной солью) чернил. Кроме того, хлориды попадают в чернила в качестве примеси к материалу, применяемому при их изготовлении. В штрихах хлориды могут находиться в различных количествах и способны со временем перемещаться в рядом расположенные участки бумаги, проникать в глубь ее и даже проступать на обратную сторону листа, давая при этом расплывы.

Для выявления хлоридов из штрихов одинаковых по ширине и интенсивности окраски делают поперечные вырезки² таким образом, чтобы одна часть этих штрихов, например, верхняя, находилась в вырезке, а другая (нижняя) — оставалась в документе. Вырезанные штрихи подвергают специальной химической обработке (проявлению), в результате которой получают так называемую хлоридную картину их (хлоридные штрихи).

Проявленные хлоридные штрихи совмещают с соответствующими остатками штрихов в документе для изучения состояния хлоридов в них.

Хлоридные штрихи могут отличаться друг от друга по своей интенсивности, степени перемещения их в соседние участки бумаги и проникновения на обратную сторону листа (рис. 12, 13).

¹ Н. М. Зюскин рекомендует для предупреждения склеивания бумаги документа с эмульсионным слоем фотобумаги при ее размачивании в воде прибавлять глицерин.

² Вырезки из документов производят только с разрешения следователя, по требованию которого производят экспертизу.

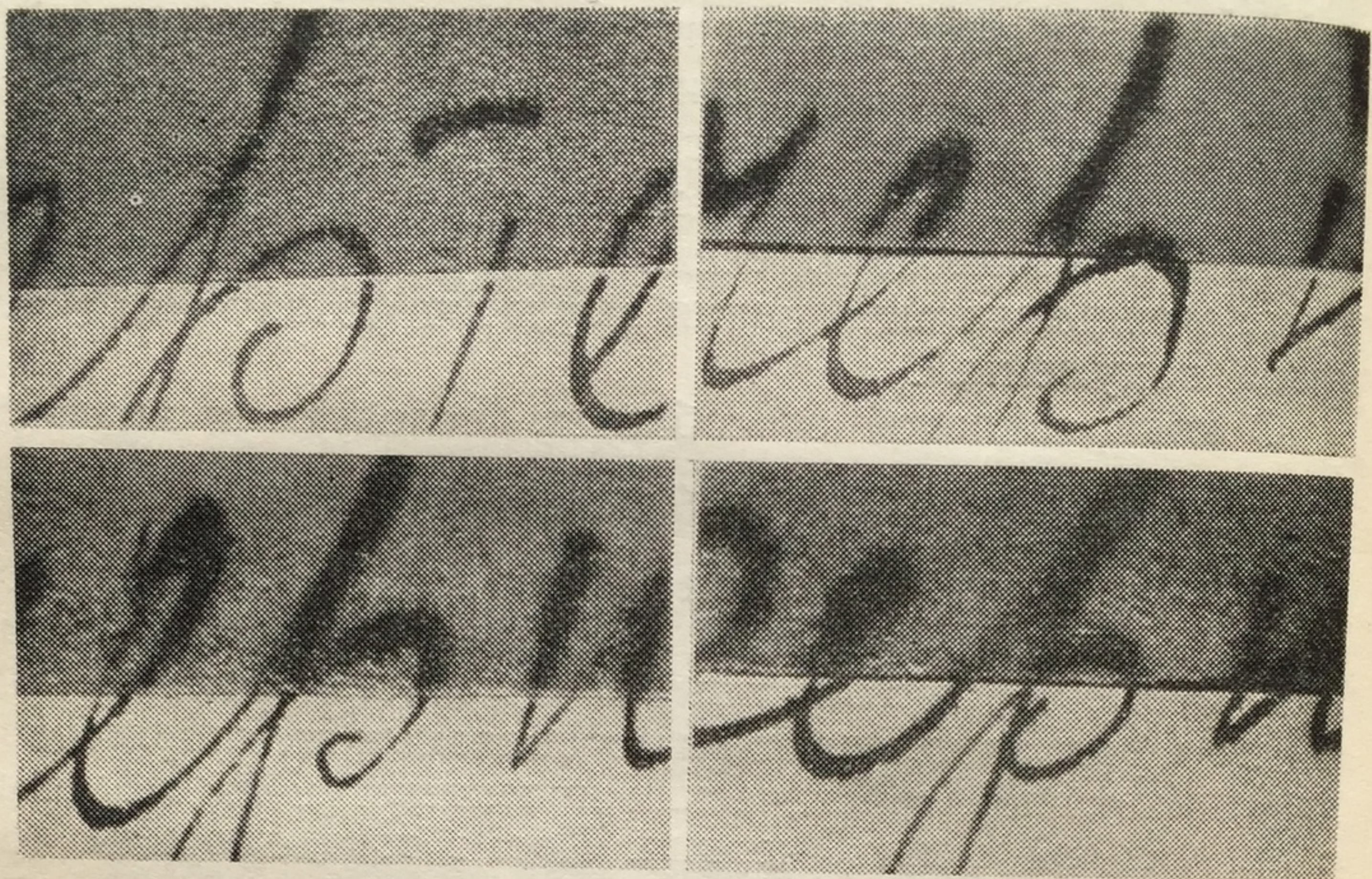


Рис. 12. Различная степень расплыва хлоридов в штрихах кампешевых чернил.

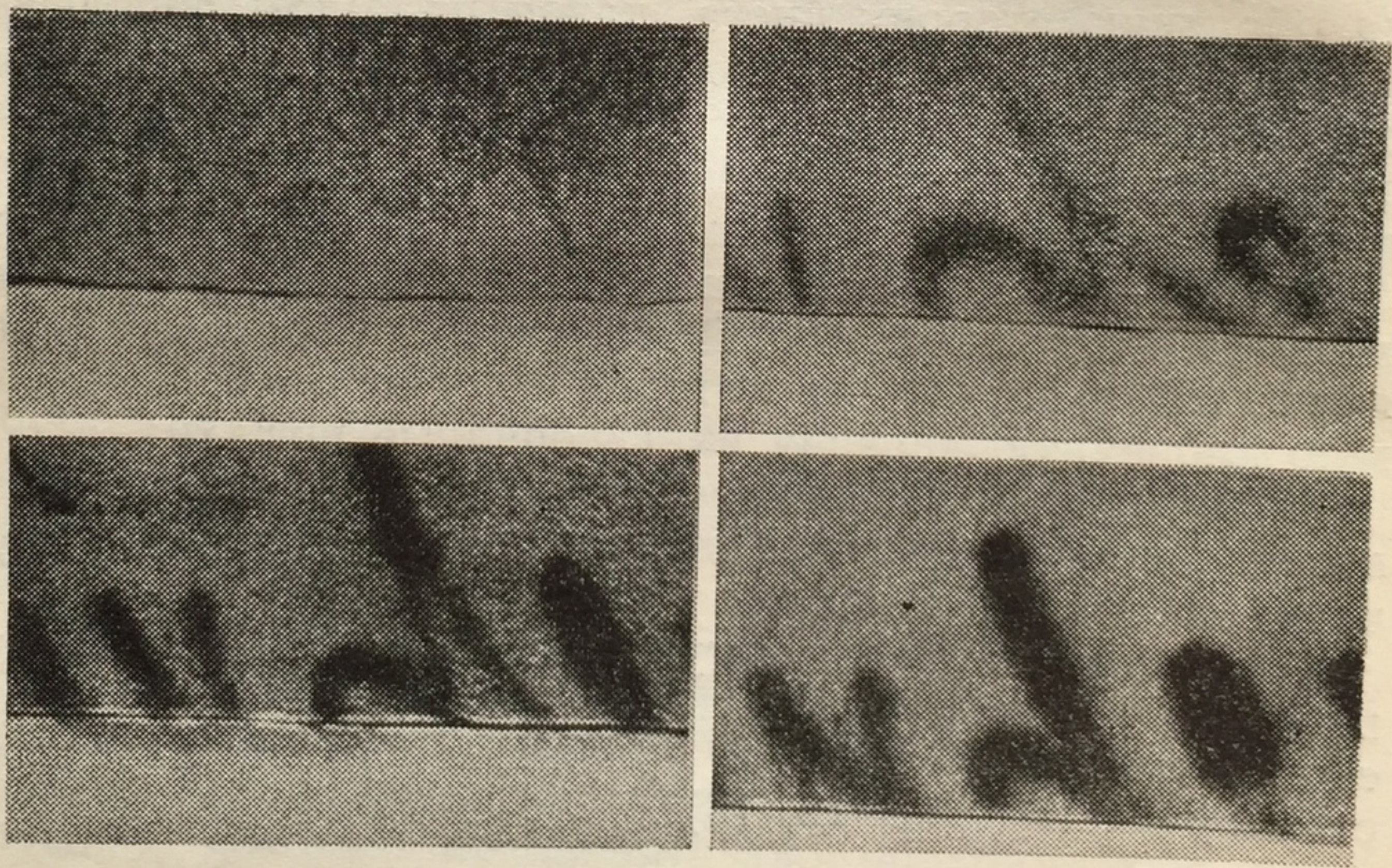


Рис. 13. Различная степень проникновения хлоридов на обратную сторону листа бумаги и их расплыв в штрихах кампешевых чернил.

В кампешевых и анилиновых чернилах¹ на степень перемещения хлоридов могут влиять количество их в штрихах, давность написанного текста, условия его хранения и состав бумаги (рис. 14, 15, 16).

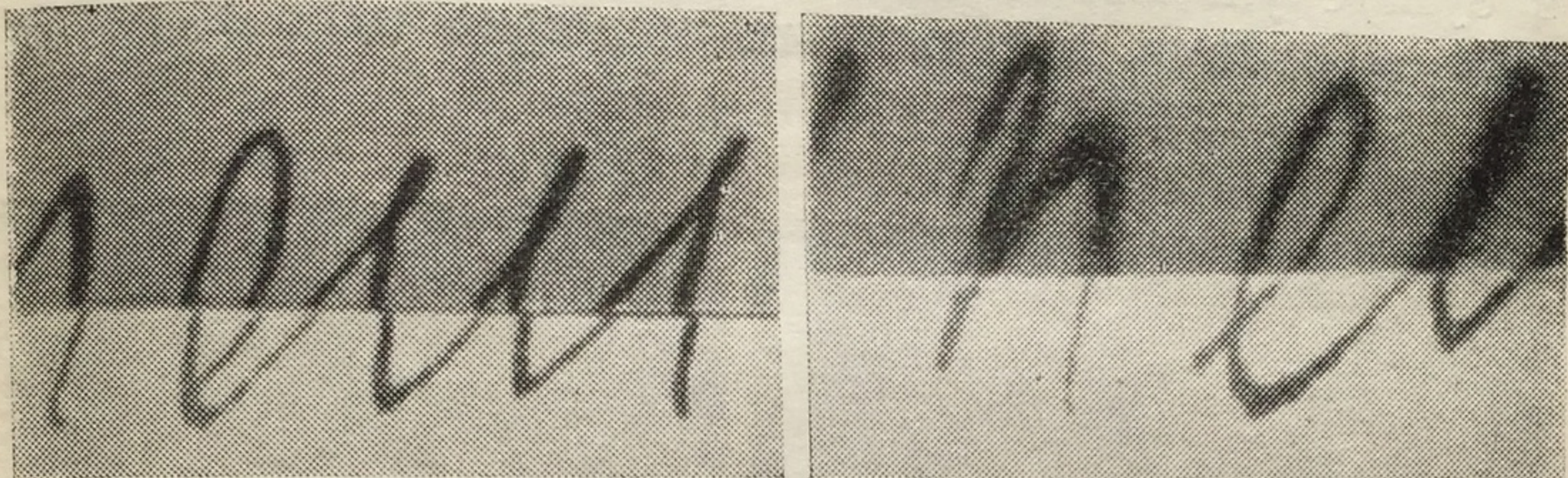


Рис. 14. Зависимости расплыва хлоридов в штрихах кампешевых чернил от количества находящейся в них соляной кислоты.

а—чернила, содержащие 1% соляной кислоты; б—чернила, содержащие 5% соляной кислоты.

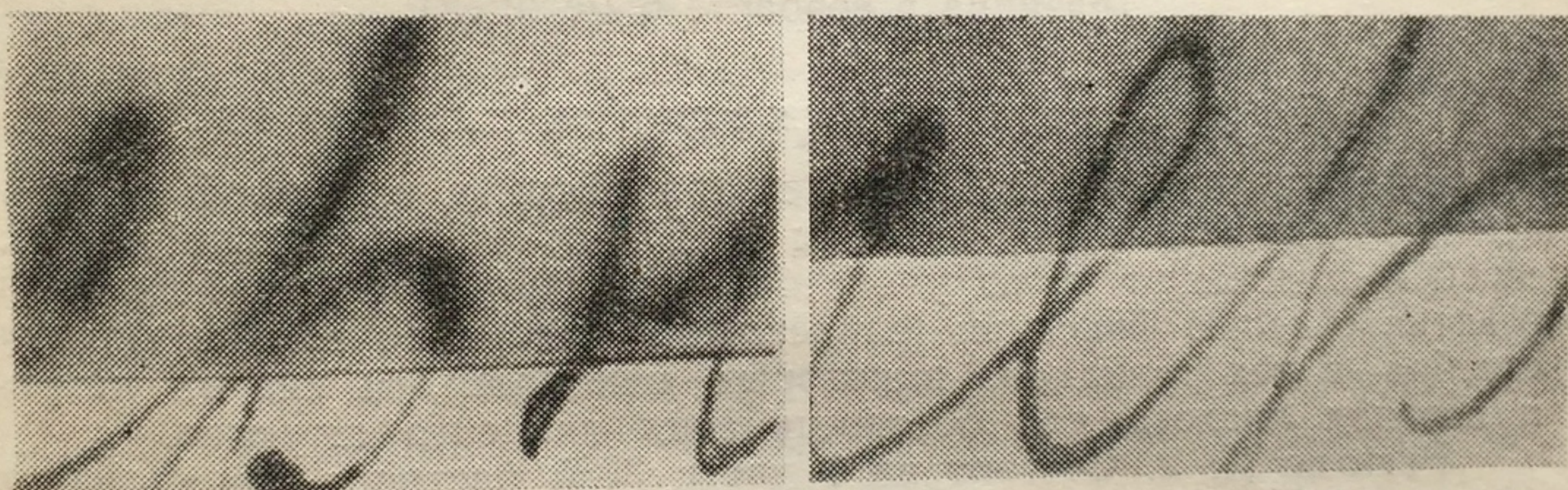


Рис. 15. Зависимость расплыва хлоридов в штрихах кампешевых чернил от сорта бумаги.

а—штрихи, выполненные на бумаге № 1; б—штрихи, выполненные на бумаге № 2.

Зависимость поведения хлоридов от двух последних факторов делает возможным использовать их только для сравнительного исследования штрихов, находящихся в одном документе.

Если проявленные хлоридные штрихи будут иметь различную интенсивность окраски и различную степень перемещения их по бумаге и в глубь ее, то это будет указывать или на неодинаковый состав чернил, кото-

¹ По данным Гесса, перемещение хлоридов (а также сульфатов) в штрихах железо-галловых чернил подчинено определенной закономерности.

рыми эти штрихи написаны, или на выполнение их не в одно и то же время.

Сходная интенсивность окраски проявленных хлоридных штрихов и одинаковая степень перемещения их в бумаге указывают на выполнение исследуемых текстов чернилами, содержащих примерно одно и то же количество хлоридов.

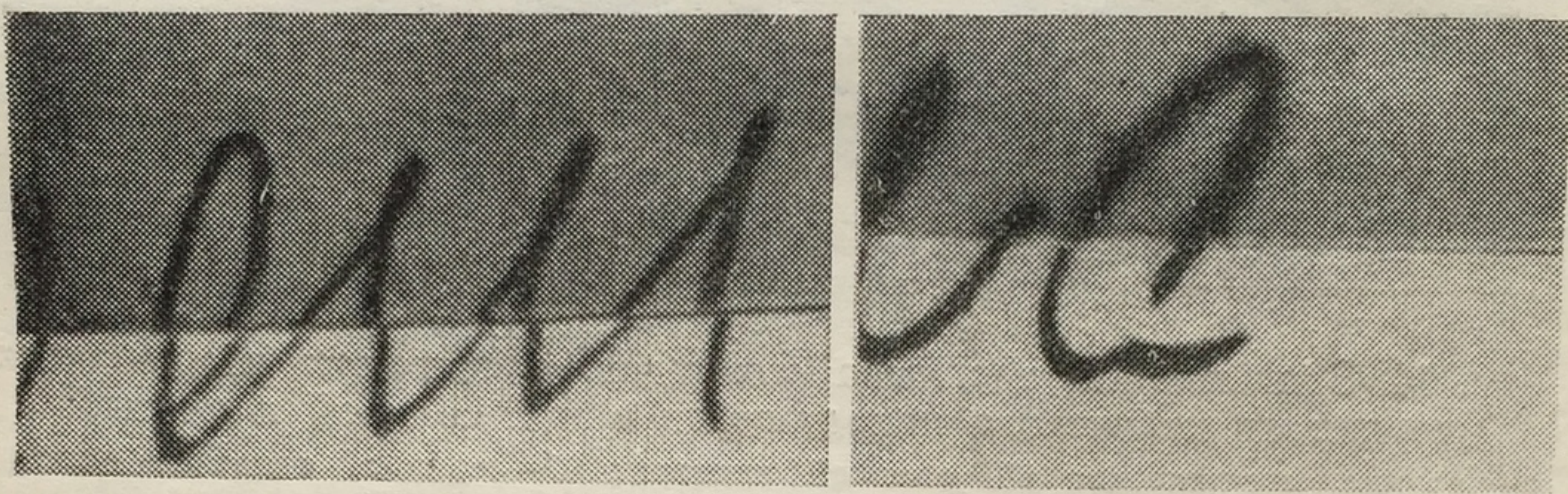


Рис. 16. Зависимость расплыва хлоридов в штрихах от их возраста (разница в возрасте 6 месяцев).

Реактивы для выявления хлоридов

Реактив № 1. 5 мл 10% раствора нитрита натрия, 1 мл концентрированной азотной кислоты и 50 мл 1% раствора нитрата серебра смешивают перед употреблением. Нитрат серебра введен в реактив с целью фиксации (закрепления) хлоридов в виде хлорида серебра в тех границах, в которых находятся, а нитрат натрия и азотная кислота для обесцвечивания пигмента штрихов.

Реактив № 2. Состоит из 1 части 35% раствора формалина и 10 частей 2% раствора едкой щелочи.

Для выявления хлоридов вырезки бумаги с исследуемыми текстами помещают в реактив № 1, где происходит постепенное обесцвечивание штрихов. В случае слишком медленного обесцвечивания вырезки переносят в другую чашечку с 5% раствором азотной кислоты, куда затем по каплям добавляют 3% раствор перманганата калия до исчезновения окраски штрихов. От действия перманганата бумага может принять бурое окрашивание, для удаления которого к жидкости по каплям прибавляют перекись водорода; в случае неполного обесцвечивания после перекиси водорода вновь добавляют перманганат калия, а потом вновь перекись водорода.

После обработки указанными реактивами вырезки повторно промывают дистиллированной водой, подкисленной азотной кислотой, для удаления нитрата сереб-

ра, не вступившего в реакцию с хлоридами. Полноту отмывания нитрата серебра проверяют путем прибавления нескольких капель 10% раствора соляной кислоты — в присутствии нитрата серебра появляется осадок или муть. Отмытые от избыточного количества нитрата серебра исследуемые вырезки помещают в реактив № 2, где серебро под влиянием формалина восстанавливается до металлического, вследствие этого находящиеся на вырезках обесцвеченные штрихи окрашиваются в серый цвет (цвет мелко раздробленного серебра). Восстановленное в штрихах серебро отображает расположение находившихся в них хлоридов.

Для обнаружения загустителей декстрина, сахара и фенола (антисептика) рекомендуют извлекать их из штрихов дистиллированной водой, подкисленной уксусной кислотой. Полученные в вытяжке вещества делят при помощи восходящей хроматографии; отдельные участки хроматограммы проявляют соответствующими реактивами; для хроматограммы применяют специальную хроматографическую бумагу № 1, а за неимением ее — обеззоленные фильтры с белой каймой (ТУ № 304-53) (Метод С. Б. Барденштейн)..

Для получения вытяжки из штрихов берут капилляр диаметром меньше толщины исследуемых штрихов и при его помощи наносят на штрихи капли дистиллированной воды, подкисленной уксусной кислотой¹. Воду со штрихов несколько раз снимают тем же капилляром, а затем вновь ее помещают на них.

Извлечение указанным способом повторяют 3—4 раза, пользуясь при этом каждый раз новыми порциями растворителя.

Для получения хроматограммы вытяжки из штрихов наносят на одно и то же место полоски хроматографической бумаги размером $15,5 \times 0,8$ см, отступя на 3—4 см от одного из ее концов, который в дальнейшем будет являться нижним концом. Место нанесения вытяжки отмечают графитовым карандашом в виде точки.

Полоску хроматографической бумаги после перенесения на нее всей вытяжки высушивают в сушильном шкафу при $25-30^\circ$, затем прикрепляют верхней ее

¹ По другому варианту вместо уксусной кислоты рекомендуются брать такой же объем 20% водного раствора аммиака.

частью к низу пробки, которой закрывают цилиндр с растворителем, состоящим из 4 частей н-бутилового спирта, 1 части 40% уксусной кислоты и 5 частей дистиллированной воды (по объему). При этом бумага, не касаясь стенок посуды, должна погружаться в жидкость таким образом, чтобы последняя не доходила до пятна чернильной вытяжки.

Разделение жидкости на составные части ведется до тех пор, пока краситель не переместится из пятна, при этом декстрин останется в границе пятна, сахар будет находиться почти на стартовой линии хроматограммы, поднимаясь на 0,5—1 см выше нанесенного пятна, фенол поднимется вверх по полоске бумаги и будет располагаться на линии фронта растворителя, в верхней части пропитанного жидкостью участка полоски бумаги (этот участок отмечается в виде линий карандашом), а краситель чернил будет помещаться значительно ниже этого участка.

Для обнаружения декстрина на участок хроматограммы, отмеченный карандашом в виде точки, наносят каплю раствора йода в йодиде калия (0,01 г йода, 0,4 г йодида калия в 10 мл дистиллированной воды). При наличии декстрина появляется (в зависимости от его сорта) окрашивание сине-фиолетовое, фиолетовое, красно-фиолетовое, оранжевое или желтое¹.

Для обнаружения сахара на участок бумаги, находящийся на 0,5—1 см выше того места, на которое наносилась вытяжка чернильных штрихов после проявления декстрина, наносят каплю резорцинового реактива (смесь равных объемов 1% спиртового раствора резорцина и 0,2 н. соляной кислоты). Затем хроматограмму высушивают вначале при комнатной температуре, а потом при 75—90° в течение 1—2 минут. При наличии сахара на хроматограмме появляются пятна бордово-розового цвета, обладающие светло-розовой флуоресценцией в ультрафиолетовых лучах (в отсутствие сахара появляются светло-розовые пятна, флуоресценция их голубовато-фиолетовая).

Чувствительность реакции 0,1 γ в 0,001 мл.

¹ В случае получения положительной реакции с йодом эту реакцию следует провести с участком бумаги, лежащим вне зоны нахождения декстрина (контроль).

Фенол, как указано, располагается на линии фронта растворителя, отмеченной карандашом. Для обнаружения фенола на этот участок наносят тонким стеклянным капилляром каплю 4% раствора едкого натра в виде полоски шириной 0,1—0,2 мм, а затем каплю диазотированного дианизида. При наличии фенола этот участок хроматограммы принимает ярко-красное окрашивание вследствие образования азокрасителя.

Параллельно проводят глухой опыт на участке полоски бумаги, не подвергшейся действию смеси растворителей.

Чувствительность реакции 0,025 γ в 0,001 мл.

Приготовление диазотированного дианизида. В 200 мл дистиллированной воды растворяют 2,44 г дианизида, добавляют 10 мл 1 н. соляной кислоты и нагревают до растворения взятого вещества. К полученному раствору по охлаждении его до 15° приливают 20 мл 1 н. нитрита натрия и 10 мл соляной кислоты (удельный вес 1,19). Смесь оставляют на 10 минут, после чего проверяют на отсутствие избытка нитрита натрия реакцией с йодкрахмальной бумагой¹; затем жидкость разбавляют водой до 1 л. Реактив нестойкий, он разлагается через 4—5 суток.

Для обнаружения декстрина, сахара и фенола требуется производить извлечение из 25—30 букв (при нахождении их на бумаге без древесной массы) или из 40—45 букв на бумаге с древесной массой (№ 2), а для хроматографирования красителя достаточным будет извлечение из 2—3 букв.

По данным автора метода, декстрин, сахар и фенол могут быть открыты в штрихах давностью до 1 года 4 месяцев.

Обнаружение в исследуемых штрихах различных загустителей исключает сходство этих штрихов. Фенол, являющийся летучим веществом, может со временем из штрихов исчезнуть; поэтому обнаружение его в одних из них и отсутствие в других указывает или на различный состав чернил, которыми написаны исследуемые штрихи, или на различную их давность.

Для выявления железа в штрихах кампешевых чернил вырезки бумаги со штрихами, одинаковыми по ширине и интенсивности окраски, обрабатывают смесью равных количеств 10% раствора аммиака и 3% раствора перекиси водорода. Аммиак, вхо-

¹ Йодкрахмальная бумага при избытке нитрита натрия синее.

дящий в состав реактива, переводит железо в нерастворимое состояние (в гидрат окиси железа) и тем самым фиксирует его в границах штриха; перекись водорода производит обесцвечивание пигмента штрихов. Бумагу выдерживают в реактиве до полного обесцвечивания находящихся на ней штрихов, после чего переносят в 1% раствор желтой кровяной соли, подкисленный соляной кислотой. При наличии в обесцвеченных штрихах железа они при этом выявляются в виде берлинской лазури: принимают синюю окраску. Бумагу с выявленными штрихами промывают дистиллированной водой до полного удаления желтой кровяной соли, что устанавливается по отсутствию появления синего или зеленого окрашивания при добавлении к промывным водам 1% раствора хлорида окисного железа.

Для выявления сульфатов в штрихах кампешевых и железо-галловых чернил вырезки с исследуемым текстом сначала помещают в 1% раствор нитрата свинца, подкисленного азотной кислотой (для связывания свинца в виде нерастворимого его сернокислого соединения). Для обесцвечивания пигмента штрихов прибавляют так же, как и при хлоридах (дополнительная обработка), вначале 3% раствора перманганата калия (по каплям), а потом перекись водорода, чередуя прибавление реактивов до обесцвечивания штрихов. После обесцвечивания штрихов вырезки для удаления избыточного количества свинца промывают дистиллированной водой, насыщенной сульфатом свинца, до исчезновения реакции на последний с серной кислотой (отсутствие осадка или мути).

Отмытые вырезки помещают в 5% раствор сульфида натрия, который переводит находящийся в обесцвеченных штрихах сульфат свинца в сульфид (темного цвета) и этим самым отображает расположение сульфатов в исследуемых штрихах.

Железо и сульфаты могут быть использованы при сравнительном исследовании штрихов (в основном кампешевых чернил и иногда анилиновых) как один из признаков их сходства или как признак их различия.

Присутствие в сравниваемых штрихах примерно одинаковых количеств железа и сульфатов указывает на сходство чернил по этому признаку.

Нали
отсутств
нил, кот
содержа
на их не
Суль
количес
перемещ
тельном
значение
Выяв
с наруш
обходимо
гда возм
ных веще
мых тек
чаемые р
копирова
картины
по выяв
можно с
хах. Пр
в откоп
вырезка
Устан
на то ч
нии чер
ства их
ной чис
отходов
сителей
установл
рода ис
лением
и тон, ф
даться в
сивность
еще на
нилами.
движени
бумаги,
гут быть
пользова

Наличие в одних из штрихов железа и сульфатов и отсутствие их в других указывает на несходство чернил, которыми выполнены штрихи. Резкие различия в содержании в исследуемых штрихах железа указывают на их несходство по этому признаку.

Сульфаты, встречающиеся в чернилах в различных количествах и способные в соответствующих условиях перемещаться в соседние участки бумаги, при сравнительном исследовании штрихов будут иметь такое же значение, как и хлориды.

Выявление хлоридов, сульфатов и железа связано с нарушением внешнего вида документа вследствие необходимости производства вырезок из него, что не всегда возможно. В подобных случаях выявление указанных веществ можно проводить в копиях с исследуемых текстов. Однако следует иметь в виду, что получаемые результаты будут менее ценными, так как в откопированном тексте не будет наблюдаться отчетливой картины расплыва хлоридов и сульфатов. Кроме того, по выявленным хлоридам, сульфатам и железу невозможно судить об их количествах в исследуемых штрихах. Процесс выявления хлоридов, сульфатов и железа в откопированном тексте проводится так же, как и в вырезках из него.

Установить наименование красителей, несмотря на то что немногие из них применяются при изготовлении чернил, не всегда возможно из-за малого количества их в исследуемых материалах и из-за недостаточной чистоты; иногда красители употребляются в виде отходов. Поэтому при сравнительном исследовании красителей в штрихах в большинстве случаев приходится устанавливать лишь сходство их или различие. Такого рода исследование не должно ограничиваться установлением физических свойств красителей (копировка, цвет и тон, фотографирование и т. д.), а должно производиться всестороннее изучение их. Неодинаковая интенсивность окраски исследуемых штрихов не указывает еще на то, что эти штрихи выполнены различными чернилами. В зависимости от условий письма (быстрота движения, нажим, количество чернил на перо), состава бумаги, условий хранения документов и их возраста могут быть штрихи различной интенсивности и тона при пользовании одними и теми же чернилами.

При сравнительном исследовании красителей в штрихах предварительно изучают способность их флуоресцировать в ультрафиолетовых лучах, затем устанавливают их однородность и, наконец, проводят химическое исследование.

Флуоресценция в ультрафиолетовых лучах, широко используемая при исследовании самых разнообразных вещественных доказательств, с успехом может быть применена при сравнительном исследовании чернильных штрихов. Некоторые красители, сходные между собой по цвету, в ультрафиолетовых лучах дают различную флуоресценцию. Так, например, применяемый для изготовления красных чернил эозин дает лимонно-желтую флуоресценцию, родамин В — оранжевую. Флуоресценция красителей в штрихах подвергается в некоторых случаях гашению материалом бумаги, вследствие чего соответствующей типичной картины не наблюдается. Поэтому люминесцентному анализу следует подвергать как сами штрихи, так и произведенные из них вытяжки, помещенные на фильтровальную бумагу. Флуоресценция иногда становится более явной, если исследуемые штрихи предварительно увлажнить водой или алкоголем, а затем подсушить.

Установление однородности красителей в штрихах оказывается важным для их экспертизы. Штрихи имеют неоднородный краситель, если они выполнены чернилами, содержащими смесовой краситель, или же смесью различных (по красителю) чернил¹.

Однородность красителей устанавливают хроматографическим способом, применяя для этого или метод, описанный на стр. 65—67, для обнаружения декстрина, сахара и фенола, или же метод, предложенный Е. Мартином.

Принципы этих методов одинаковы: вначале извлекают красители из штрихов, а затем их разделяют при помощи восходящей бумажной хроматографии; отличаются же они друг от друга только по применяемым реактивам и несколько по технике выполнения.

Извлечение красителя по Е. Мартину производят не непосредственно из штрихов, а из их вырезок,

¹ Авторучки иногда заправляют другими чернилами без удаления остатков имевшихся в них чернил.

для чего из исследуемого текста в зависимости от толщины штрихов вырезают от одной до трех букв, помещают их в пробирку, в которую затем прибавляют 1 мл специального реактива¹. Из молодых штрихов краситель переходит в раствор в течение нескольких минут, а для извлечения красителя из более старых штрихов требуется большее время и, кроме того, медленное подогревание.

Некоторые красители при извлечении из штрихов могут обесцвечиваться, для восстановления их предлагается добавление кристаллов щавелевой кислоты.

Хроматографирование. Полученные вытяжки красителей помещают в фарфоровые чашечки и выпаривают на водяной бане при 80° до 2—3 капель. Каплю сконцентрированного таким образом раствора наносят на полоску хроматографической бумаги размером 22×1,5 см, отступя 3—4 см от одного из ее концов, который в дальнейшем будет являться нижним концом. Полоску бумаги с каплей красителя высушивают в сушильном шкафу при 25—30°.

Для получения хроматограммы берут чашку Петри диаметром около 15 см, заполняют ее специально приготовленным изобутиловым спиртом и помещают в высокий стеклянный сосуд. Над чашкой Петри подвешивают приготовленные полоски хроматографической бумаги, нижние концы которых должны погружаться в спирт таким образом, чтобы последний не касался пятна красителя.

Е. Мартин считает, что для получения хроматограммы красителя требуется от 20 до 30 часов.

Реактив для извлечения красителя из штрихов. В 200 мл дистиллированной воды растворяют 0,25 г фторида натрия, 0,1 г щавелевой кислоты.

Приготовление изобутилового спирта для получения хроматограммы: 200 мл изобутилового спирта энергично взбалтывают в делительной воронке с 50 мл 10% раствора щавелевой кислоты. По отстаивании водный слой отделяют и спирт используют для получения хроматограммы.

Использование хроматограмм красителей. При хроматографировании происходит разделение

¹ Для контроля исследованию подвергают и бумаги (без текста), так как она может содержать растворимый в применяемом реактиве краситель, вводимый в нее для подкраски.

смеси красителей и каждый из них при этом занимает свою зону.

Разделение красителей можно иногда наблюдать и в нанесенной на бумагу капле; так, например, центр капли раствора кислотно-черного имеет синий цвет, а края ее оранжевые.

Различные хроматограммы красителей исследуемых чернил указывают на их несходство.

Хроматограммы исследуют в ультрафиолетовых лучах ртутно-кварцевой лампы, при этом сходные по цвету красители могут иметь различную флуоресценцию, что также будет являться признаком несходства сравниваемых образцов чернил. При одинаковых хроматограммах и флуоресценции исследуемых красителей проводят химическое исследование их.

Химическое сравнительное исследование красителей проводят путем действия на них восстановителями (гидросульфит натрия), окислителями (персульфат аммония и бромная вода), разбавленными и концентрированными минеральными кислотами (серная с последующим разбавлением водой, азотная и соляная), органическими кислотами, щелочами и рядом других растворов.

Химические реакции на красители можно проводить непосредственно действием реактивов на штрихи или на сухие остатки полученных из них извлечений. В целях наименьшего повреждения документа целесообразнее делать вытяжки из штрихов путем нанесения на них капель дистиллированной воды или другого соответствующего растворителя, как, например, 50% водного раствора винного спирта, водного раствора фторида натрия и щавелевой кислоты. Когда нанесенные капли достаточно окрасятся, их снимают с помощью капилляра, помещают на фарфоровые чашечки и высушивают досуха¹. Для химических реакций необходимо брать примерно одинаковое количество красителя во избежание получения несоответствующих результатов, так как от количества его зависит тон и оттенок получаемой окраски. При очень ограниченном количестве материала

¹ Капля раствора на бумаге с плохой проклейкой быстро расплывается и ее снять невозможно. В этих случаях исследование проводят с вырезками или с соскобами штрихов.

реакции проводят не с вытяжками красителя из штрихов, а с соскобами из них, и результаты наблюдают под лупой¹.

Результаты действия некоторых из рекомендуемых реактивов на красители, применяемые при изготовлении красных, синих, голубых, фиолетовых и черных анилиновых чернил, приведены в табл. 3, 4, 5.

При зеленых чернилах химическое исследование должных результатов не дает (табл. 6). Красители этих чернил при действии на них обычно применяемых реактивов в ряде случаев дают сходные результаты. Поэтому при сравнительном исследовании штрихов зеленых чернил следует в основном пользоваться физическими методами исследования.

Приводимые реакции должны, как правило, служить лишь для целей сравнительного исследования, но не для установления индивидуальности, так как для выработки чернил, как было указано, часто используются красители в виде отходов (загрязненные посторонними веществами), а иногда приводимых реакций бывает просто недостаточно.

В случаях, когда из-за малого количества материала невозможно провести все применяемые реакции, следует в первую очередь поставить реакцию с каплей концентрированной серной кислоты с последующим разбавлением ее каплей воды, а также реакцию с гидросульфитом натрия.

Реакция с серной кислотой во многих случаях позволяет распознать красители, сходные по цвету, но различные по составу.

Реакция с гидросульфитом также иногда дает возможность установить сходство или различие красителей (табл. 7).

Одинаковые по цвету красители, относящиеся к классу азокрасителей, можно иногда отличить друг от друга путем расщепления их на составные части: на диазосоставляющую и азосоставляющую, а затем последующего сочетания полученной диазосоставляющей с дру-

¹ Н. М. Зюскин предлагает для извлечения красителя из штрихов применять электрофорез. Он считает, что при помощи этого метода можно полностью извлечь краситель из штрихов и перенести его на бумагу для последующего хроматографирования.

Исследование синих и голубых красителей в чернильных штрихах

Таблица 3

№ п/п.	Наименование красителей в штрихах	Изменение красителей от действия реактивов						
		насыщенный раствор гидросульфита натрия	бромная вода	персульфат аммония 10%	серная кислота концентрированная	азотная кислота концентрированная	соляная кислота концентрированная	едкий натр 10% аммиак 25%
1	Метиле-новый голубой	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе. Частично восстанавливается по прибавлении персульфата аммония	Появляется зеленое окрашивание, переходящее при стоянии на воздухе в голубовато-зеленое	Появляется фиолетовое окрашивание с розовым оттенком	Появляется бледно-зеленое окрашивание, не изменяющееся при разбавлении водой	Появляется зеленоватое окрашивание	Появляется бледно-зеленоватое окрашивание	Без существенных изменений, но окраска бледнеет
2	Кислотно-синий 2К	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Появляется темно-голубое окрашивание	Появляется синее окрашивание, переходящее при разбавлении водой в темно-голубое	Появляется розовато-фиолетовое окрашивание	Появляется темно-голубое окрашивание	Появляется грязно-красное окрашивание, переходящее в фиолетовое при стоянии на воздухе

3	Прямой голубой К	Частично обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Без существенных изменений	Без существенных изменений	Без существенных изменений	Без существенных изменений	Появляется красновато-фиолетовое окрашивание	Без существенных изменений
4	Азур I	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе. Частично восстанавливается по прибавлении персульфата аммония	Появляется зеленоватого окрашивание	Окраска становится бледнее	Появляется бледно-зеленое окрашивание, не изменяющееся при разбавлении водой	Появляется бледно-зеленоватое окрашивание	Появляется бледно-зеленоватое окрашивание	Появляется розовато-фиолетовое окрашивание	Появляется розовато-фиолетовое окрашивание
5	Азур II	То же	Появляется зеленоватое окрашивание	Окраска становится бледнее	То же	Появляется бледно-зеленоватое окрашивание	То же	Без существенных изменений	Без существенных изменений
6	Кислотно-голубой 3	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Появляется розовое окрашивание, переходящее в желтое	Появляется грязно-розовое окрашивание. По разбавлении водой отчетливо розовое окрашивание	Появляется темно-розовое окрашивание	Появляется темно-розовое окрашивание	Появляется красновато-бурое окрашивание	Появляется красновато-бурое окрашивание

Таблица 3

Исследование синих и голубых красителей в чернильных штрихах

№ п/п.	Наименование красителей в штрихах	Изменение красителей от действия реактивов							
		насыщенный раствор гидросульфита натрия	бромная вода	персульфат аммония 10%	серная кислота концентрированная	азотная кислота концентрированная	соляная кислота концентрированная	едкий натр 10%	аммиак 25%
1	Метиле-новый голубой	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе. Частично восстанавливается по прибавлении персульфата аммония	Появляется зеленое окрашивание, переходящее при стоянии на воздухе в голубовато-зеленое	Появляется фиолетовое окрашивание с розовым оттенком	Появляется бледно-зеленое окрашивание, не изменяющееся при разбавлении водой	Появляется зеленоватое окрашивание	Появляется бледно-зеленоватое окрашивание	Без существенных изменений, но окраска бледнеет	Без существенных изменений
2	Кислотно-синий 2К	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Появляется темно-голубое окрашивание	Появляется синее окрашивание, переходящее при разбавлении водой в темно-голубое	Появляется розовато-фиолетовое окрашивание	Появляется темно-голубое окрашивание	Появляется оранжевое окрашивание	Появляется грязно-красное окрашивание, переходящее в фиолетовое при стоянии на воздухе

3	Прямой голубой К	Частично обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Без существенных изменений	Без существенных изменений	Без существенных изменений	Без существенных изменений	Появляется красновато-фиолетовое окрашивание	Без существенных изменений
4	Азур I	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе. Частично восстанавливается по прибавлении персульфата аммония	Появляется зеленовато-голубоватое окрашивание	Окраска становится бледнее	Появляется бледно-зеленое окрашивание, не изменяющееся при разбавлении водой	Появляется бледно-зеленоватое окрашивание	Появляется бледно-зеленоватое окрашивание	Появляется розовато-фиолетовое окрашивание	Появляется розовато-фиолетовое окрашивание
5	Азур II	То же	Появляется зеленоватое окрашивание	Окраска становится бледнее	То же	Появляется бледно-зеленоватое окрашивание	То же	Без существенных изменений	Без существенных изменений
6	Кислотно-голубой 3	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Появляется розовое окрашивание, переходящее в желтое	Появляется грязно-розовое окрашивание. По разбавлении водой отчетливо розовое окрашивание	Появляется темно-розовое окрашивание	Появляется темно-розовое окрашивание	Появляется красновато-бурое окрашивание	Появляется красновато-бурое окрашивание

Исследования красных красителей в чернильных штрихах

Таблица 4

№ п/п	Наименование красителей в чернильных штрихах	Изменение красителей от действия реактивов							
		насыщенный раствор гидросульфита натрия	бромная вода	персульфат аммония 10%	серная кислота концентрированная	азотная кислота концентрированная	соляная кислота концентрированная	едкий натр 10%	аммиак 25%
1	Эозин	Появляется темно-розовое окрашивание, не восстанавливается при стоянии на воздухе. По прибавлении персульфата аммония розовое окрашивание переходит в оранжевое	Появляется желтое окрашивание	Появляется оранжевое окрашивание	Появляется лимонно-желтое окрашивание, переходящее по разбавлении водой в оранжево-розоватое	Появляется бледно-желтое окрашивание	Появляется лимонно-желтое окрашивание	Появляется розовато-малиновое окрашивание	Появляется розовато-желтое окрашивание
2	Родамин В	Не изменяется. По прибавлении персульфата аммония постепенно обесцвечивается	Частично обесцвечивается	Обесцвечивается (реакция идет во времени)	Появляется оранжевое окрашивание, переходящее по разбавлении водой в розовато-оранжевое	Появляется розоватое окрашивание	Появляется бледно-розовое окрашивание	Без существенных изменений	Без существенных изменений

3	Кислотно-красный С	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Появляется темно-розовое окрашивание	Появляется фиолетовое окрашивание, переходящее по разбавлении водой в розовое	Окраска становится бледнее	Обесцвечивается	Без существенных изменений	То же
4	Кислотно-ярко-красный	Частично обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	То же	Появляется розовое окрашивание	Появляется слабое фиолетово-розоватое окрашивание. По разбавлении водой появляется первоначальный цвет красителя	Без существенных изменений	Без существенных изменений	Появляется желтовато-розовое окрашивание	Появляется желтовато-розоватое окрашивание
5	Фуксин кислый	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Появляется грязно-розовое окрашивание	Без существенных изменений	Появляется фиолетовое окрашивание, переходящее по разбавлении водой в розовато-фиолетовое	Появляется фиолетовое окрашивание	Постепенно обесцвечивается. Сохраняется едва заметное синевато-серое окрашивание	Обесцвечивается	Обесцвечивается

Исследования красных красителей в чернильных штрихах

Таблица 4

№ п/п	Наименование красителей в чернильных штрихах	Изменение красителей от действия реактивов							
		насыщенный раствор гидросульфита натрия	бромная вода	персульфат аммония 10%	серная кислота концентрированная	азотная кислота концентрированная	соляная кислота концентрированная	едкий натр 10%	аммиак 25%
1	Эозин	Появляется темно-розовое окрашивание; не восстанавливается при стоянии на воздухе. По прибавлении персульфата аммония розовое окрашивание переходит в оранжевое	Появляется желтое окрашивание	Появляется оранжевое окрашивание	Появляется лимонно-желтое окрашивание, переходящее по разбавлении водой в оранжево-розоватое	Появляется бледно-желтое окрашивание	Появляется лимонно-желтое окрашивание	Появляется розовато-малиновое окрашивание	Появляется розовато-желтое окрашивание
2	Родамин В	Не изменяется. По прибавлении персульфата аммония постепенно обесцвечивается	Частично обесцвечивается	Обесцвечивается (реакция идет во времени)	Появляется оранжевое окрашивание, переходящее по разбавлении водой в розовато-оранжевое	Появляется розоватое окрашивание	Появляется бледно-розовое окрашивание	Без существенных изменений	Без существенных изменений

3	Кислотно-красный С	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Появляется темно-розовое окрашивание	Появляется фиолетовое окрашивание, переходящее по разбавлении водой в розовое	Окраска становится бледнее	Обесцвечивается	Без существенных изменений	То же
4	Кислотно-ярко-красный	Частично обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	То же	Появляется розовое окрашивание	Появляется слабое фиолетово-розоватое окрашивание. По разбавлении водой появляется первоначальный цвет красителя	Без существенных изменений	Без существенных изменений	Появляется желто-розоватое окрашивание	Появляется желто-розоватое окрашивание
5	Фуксин кислый	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Появляется грязно-розовое окрашивание	Без существенных изменений	Появляется фиолетовое окрашивание, переходящее по разбавлении водой в розовато-фиолетовое	Появляется фиолетовое окрашивание	Постепенно обесцвечивается. Сохраняется едва заметное синевато-серое окрашивание	Обесцвечивается	Обесцвечивается

№ п/п	Наименование красителей в чернильных штрихах	Изменение красителей от действия реактивов							аммиак 25%
		насыщенный раствор гидросульфита натрия	бромная вода	персульфат аммония 10%	серная кислота концентрированная	азотная кислота концентрированная	соляная кислота концентрированная	едкий натр 10%	
6	Фуксин основной	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе. По прибавлении персульфата аммония появляется желтое окрашивание	Обесцвечивается	Частично обесцвечивается	Появляется ярко-желтое окрашивание. По разбавлении водой окраска бледнеет	Появляется желтое окрашивание	Появляется бледно-желтое окрашивание	Обесцвечивается	Обесцвечивается
7	Кислотно-красный Н	Появляется желтое окрашивание, не изменяющееся при стоянии на воздухе. По прибавлении персульфата аммония появляется розовый оттенок	Обесцвечивается	Появляется розовое окрашивание с оранжевым оттенком	Появляется грязно-синее окрашивание, по разбавлении водой окраска бледнеет	Появляется синее окрашивание	Появляется синее окрашивание	Появляется буроватое окрашивание	Наблюдается побурение жидкости

Таблица 5

Результаты исследования фиолетовых и анилиновых черных красителей в чернильных штрихах

№ п/п	Наименование красителей в чернильных штрихах	Изменение красителей от действия реактивов							аммиак 25%
		насыщенный раствор гидросульфита натрия	бромная вода	персульфат аммония 10 %	серная кислота концентрированная	азотная кислота концентрированная	соляная кислота концентрированная	едкий натр 10%	
1	Кристаллический фиолетовый	Обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Появляется слабое зеленоватое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется слабое желтое окрашивание, по разбавлении водой обесцвечивается	Появляется слабое желтое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется слабое желтое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Частично обесцвечивается	Обесцвечивается
2	Метиловый фиолетовый	То же	То же	Появляется слабое зеленоватое окрашивание	Появляется желтое окрашивание, по разбавлении водой окраска становится бледнее	Появляется желтое окрашивание, переходящее в желтовато-зеленоватое	Появляется зеленоватое желтоватое окрашивание, переходящее в желтоватое	То же	Без существенных изменений

№ п/п	Наименование красителей в чернильных штрихах	Изменение красителей от действия реактивов						
		насыщенный раствор гидросульфита натрия	бромная вода	персульфит аммония 10 %	серная кислота концентрированная	азотная кислота концентрированная	соляная кислота концентрированная	едкий натр 10% аммиак 25%
3	Кислотно-фиолетовый	Частично обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Появляется темно-зеленое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется грязно-голубое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется желтое окрашивание, по разбавлении водой окраска обесцвечивается	Появляется светло-зеленое окрашивание, переходящее в грязно-желтое	Появляется светло-зеленое окрашивание, переходящее в желтое	Частично обесцвечивается. Обесцвечивается, при стоянии на воздухе восстанавливается фиолетовое окрашивание
4	Кислотно-черный растворимый	Появляется слабое розовое окрашивание, которое затем обесцвечивается и не восстанавливается по прибавлении персульфата аммония и при стоянии на воздухе	Обесцвечивается	Появляется серовато-синеватое окрашивание	Появляется серое окрашивание, по разбавлении водой окраска бледнеет	Появляется окраска двух цветов: розовая и зеленая	Появляется грязно-розовое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется темно-голубое окрашивание, переходящее в розовато-сиреневое

5	Нигрозин растворимый	Частично обесцвечивается и окраска не восстанавливается на воздухе	Частично обесцвечивается	Частично обесцвечивается	Появляется сероватое окрашивание, по разбавлении водой окраска становится бледнее	Появляется сероватое окрашивание	Появляется сероватое окрашивание	Частично обесцвечивается. Появляется сероватое окрашивание
6	Нафтол-синеватый	Обесцвечивается и окраска не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Появляется слабое розоватое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется синеватое фиолетовое окрашивание, по разбавлении водой появляется розовое окрашивание	Появляется розовое окрашивание	Появляется слабое розовое окрашивание	Появляется розовое окрашивание, переходящее в грязно-розовое

№ п/п	Наименование красителей в чернильных штрихах	Изменение красителей от действия реактивов							
		насыщенный раствор гидросульфита натрия	бромная вода	персульфит аммония 10 %	серная кислота концентрированная	азотная кислота концентрированная	соляная кислота концентрированная	едкий натр 10%	аммиак 25%
3	Кислотно-фиолетовый	Частично обесцвечивается и не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Появляется темно-зеленое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется грязно-голубое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется желтое окрашивание, по разбавлении водой окраска обесцвечивается	Появляется светло-зеленое окрашивание, переходящее в грязно-желтое	Появляется светло-зеленое окрашивание, переходящее в желтое	Частично обесцвечивается	Обесцвечивается, при стоянии на воздухе восстанавливается фиолетовое окрашивание
4	Кислотно-черный растворимый	Появляется слабое розовое окрашивание, которое затем обесцвечивается и не восстанавливается по прибавлении персульфата аммония и при стоянии на воздухе	Обесцвечивается	Появляется серовато-синеватое окрашивание	Появляется серое окрашивание, по разбавлении водой окраска бледнеет	Появляется окраска двух цветов: розовая и зеленая	Появляется грязно-розовое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется темно-голубое окрашивание, переходящее в розовато-сиреневое	Появляется грязно-голубое окрашивание

5	Нигро- зин раст- воримый	Частично обесцвечивает- ся и окраска не восстанавлива- ется на воздухе	Частично обесцвечи- вается	Частично обесцвечи- вается	Появляет- ся сероватое окрашива- ние, по раз- бавлении во- дой окраска становится бледнее	Появ- ляется серова- тое ок- рашива- ние	Появ- ляется серова- тое ок- раши- вание	Частич- но обес- цвечи- вается	Появляет- ся сероватое окрашивание
6	Нафтол сине-чер- ный	Обесцвечивает- ся и окраска не восстанавли- вается при сто- янии на возду- хе и по прибав- лении персуль- фата аммония	Обесцве- чивается	Появляет- ся слабое ро- зоватое ок- рашивание, которое за- тем обесцве- чивается	Появляет- ся синеато- фиолетовое окрашива- ние, по раз- бавлении во- дой появля- ется розовое окрашивание	Появ- ляется розовое окраши- вание	Появ- ляется слабое розовое окраши- вание	Появляется розовое окрашивание, перехо- дящее в грязно-розо- вое	

Результаты исследования зеленых красителей в чернильных штрихах

Таблица 6

№ п/п	Наименование красителей в чернильных штрихах	Изменения красителей от действия реактивов							
		насыщенный раствор гидросульфита натрия	бромная вода	персульфат аммония 10%	серная кислота концентрированная	азотная кислота концентрированная	соляная кислота концентрированная	едкий натр 10%	аммиак 25%
1	Бриллиантовая зеленая	Обесцвечивается и не восстанавливается на воздухе. По прибавлении персульфата аммония появляется слабое желтоватое окрашивание	Обесцвечивается	Появляется желтое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется желтое окрашивание, по разбавлении водой окраска усиливается, а затем исчезает	Появляется желтоватое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется желтоватое окрашивание, которое моментально обесцвечивается	Обесцвечивается	Обесцвечивается
2	Малахитовый зеленый	То же	То же	Появляется желтоватое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется лимонно-желтое окрашивание, по разбавлении водой окраска усиливается, а затем исчезает	Появляется желтовато-буроватое окрашивание	Появляется желтоватое окрашивание, которое затем обесцвечивается	То же	То же

3	Метилловый зеленый	Обесцвечивается и окраска не восстанавливается при стоянии на воздухе и по прибавлении персульфата аммония	Обесцвечивается	Обесцвечивается	Появляется желтоватое окрашивание, по разбавлении водой обесцвечивается	Появляется слабое желтоватое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Обесцвечивается	Обесцвечивается
4	Кислотно-зеленая	То же	То же	То же	Появляется желтоватое окрашивание, по разбавлении водой окраска усиливается, а затем исчезает	То же		То же

Результаты исследования зеленых красителей в чернильных штрихах

№ п/п	Наименование красителей в чернильных штрихах	Изменения красителей от действия реактивов							аммиак 25%
		насыщенный раствор гидросульфита натрия	бромная вода	персульфат аммония 10%	серная кислота концентрированная	азотная кислота концентрированная	соляная кислота концентрированная	едкий натр 10%	
1	Бриллиантовая зеленая	Обесцвечивается и не восстанавливается на воздухе. По прибавлении персульфата аммония появляется слабое желтоватое окрашивание	Обесцвечивается	Появляется желтое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется желтое окрашивание, по разбавлении водой окраска усиливается, а затем исчезает	Появляется желтоватое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется желтоватое окрашивание, которое моментально обесцвечивается	Обесцвечивается	Обесцвечивается
2	Малахитовый зеленый	То же	То же	Появляется желтоватое окрашивание, которое затем обесцвечивается	Появляется лимонно-желтое окрашивание, по разбавлении водой окраска усиливается, а затем исчезает	Появляется желто-буловатое окрашивание	Появляется желтоватое окрашивание, которое затем обесцвечивается	То же	То же

3	Мети- ловый зеленый	Обесцвечивает- ся и окраска не восстанавли- вается при стоя- нии на воздухе и по прибавле- нии персуль- фата аммония	Обесцве- чивается	Обесцве- чивается	Появляет- ся желтова- тое окраши- вание, по разбавлении водой обес- цвечивается	Появляется сла- бое желтоватое окрашивание, ко- торое затем обес- цвечивается	Обес- цвечи- вается	Обесцве- чивается
4	Кислот- но-зеле- ная	То же	То же	То же	Появляет- ся желтова- тое окраши- вание, по разбавлении водой окрас- ка усили- вается, а за- тем исче- зает	То же		То же

Отношение различных красителей к восстановлению
(гидросульфитом) и последующему окислению (по Грину)¹

Обесцвечивается от действия гидросульфита			Не изме- няется под действием гидросуль- фита	Не обес- цвечивается, а переходит в бурый цвет, перво- начальная окраска вос- станавли- вается под действием воздуха или персульфата
Окраска под действи- ем воздуха восстанавли- вается	Окраска не восста- навливается на воздухе, а восстанав- ливается лишь под действием персульфата	Окраска не восста- навливается ни под дей- ствием воз- духа, ни под действием персульфата		
Азины, оксазины, тиазины, ин- диго	Трифенил- тановые кра- сители	Нитро-ни- трозы и азо- группы	Пироно- вая, акри- диновая, хи- нолиновая и тиазоловые группы. Не- которые кра- сители ант- раценовой группы	Большая часть краси- телей антра- ценовой группы

гими азосоставляющими. В качестве азосоставляющих берут или оксиазосоставляющие (резорцин, α -нафтол, β -нафтол, хромотроповую кислоту и т. д.), или аминок-азосоставляющие (α -нафтиламин, β -нафтиламин и т. д.).

В результате проведения указанных реакций возможно получить из азокрасителя одного цвета азокрасители других цветов; это должно использоваться при сравнительном исследовании штрихов чернил, содержащих в своем составе красители этого класса.

Расщепление и (в то же время) обесцвечивание азокрасителей производится следующим образом: на исследуемые штрихи или на вытяжки из них действуют бромной водой (насыщенным раствором брома). К отдельным частям обесцвеченного красителя прибавляют азо-

¹ Данная таблица предложена для определения класса красителей на животном волокне, но она может быть использована и при сравнительном исследовании чернильных штрихов.

составляющие, растворенные в ацетоне (резорцин, α -нафтол, β -нафтол, нафтиламин и т. п.). В случае прибавления аминокислотосоставляющих (нафтиламинов и т. п.) появление окрашивания наблюдается тут же; при окислении азосоставляющих (резорцин, нафтолы и т. п.) исследуемый обесцвеченный материал помещают в газовую камеру, в которой его подвергают действию паров аммиака.

При химическом исследовании красителей могут быть получены различные результаты, в этих случаях можно утвердительно говорить о несходстве чернил сравниваемых штрихов.

Исследование цветной туши

Штрихи цветной туши отличаются от чернильных штрихов следующими характерными для них особенностями. Штрихи туши имеют гляцевитый вид, что особенно заметно при наличии в них большого количества пигмента (в жирных штрихах).

В штрихах цветной туши при исследовании их под микроскопом наблюдаются блестящие чешуйки.

Копировальные свойства штрихов туши значительно ниже, чем штрихов цветных анилиновых чернил. Нанесенные на них капли воды в течение минуты или совсем не окрашиваются, или же окрашиваются очень слабо.

Сравнительное исследование штрихов туши проводят путем установления хроматографическим способом (см. стр. 71—72) однородности входящего в их состав красителя и путем химического исследования этого красителя при помощи реакций, применяемых при анилиновых чернилах.

Красители из штрихов цветной туши извлекают 50% водным раствором винного спирта или 10% раствором аммиака или же растворами фторида натрия и щавелевой кислоты (см. стр. 71). Раствор аммиака применяют при зеленой туши, содержащей кислотнo-зеленый краситель, который при этом обесцвечивается; при подкислении полученное извлечение принимает зеленое окрашивание.

Вытяжки красителей перед их исследованием концентрируют при температуре не выше 80°. Красители синей туши (метилловый фиолетовый и метиленовый голубой) легко разделяются при помощи восходящей хро-

матогрaфии и их обнаруживают соответствующими химическими реакциями.

Метаниловый желтый (краситель желтой туши) устанавливают действием на него соляной кислотой, от которой он принимает красное окрашивание, переходящее при подщелачивании опять в желтое.

Схема исследования чернильных штрихов

Чернила, предназначенные для письма по бумаге, бывают трех видов: железо-галловые, кампешевые и анилиновые.

1. Исследование чернильных штрихов должно начинаться с определения вида чернил, которыми они выполнены. Установление вида чернил производят только в штрихах черного цвета, так как применяемые цветные чернила являются анилиновыми.

Вид черных чернил устанавливают путем нанесения на штрихи капель 18% соляной кислоты. Если от действия соляной кислоты происходит обесцвечивание штрихов или появление вместо черного цвета синего, зеленого или голубого (цвета временного красителя), то это будет указывать на наличие железо-галловых чернил. В дополнение к реакции с соляной кислотой проводят исследование на ион железа.

Появление от соляной кислоты пурпурно-красного окрашивания является характерным для кампешевых чернил. Для подтверждения наличия этого вида чернил проводят реакцию на ион хрома.

Отсутствие характерных изменений цвета исследуемых штрихов при действии на них соляной кислоты указывает на анилиновые чернила, на тушь или на специальные чернила.

Черная тушь отличается от черных анилиновых чернил по наличию в ней частиц сажи.

2. В случае установления принадлежности чернил в штрихах к разным видам дальнейшее исследование не производят и дают заключение о несходстве сравниваемых штрихов.

3. Если чернила принадлежат к одному виду, то проводят сравнительное исследование их путем изучения строения штрихов, копировальных свойств и обна-

ружения в них хлоридов, сульфатов, железа, загустителей (декстрина и сахара) и антисептика (фенола), а в штрихах анилиновых чернил исследуются и входящие в состав их красители.

Полученным результатам сравнительного исследования штрихов дается оценка соответственно приводимым в тексте данным. При получении совпадающих результатов сравнительного исследования штрихов в заключении следует говорить об их сходстве с перечислением признаков, по которым это сходство установлено.

§ 4. К вопросу установления давности чернильных штрихов

В связи с исследованием документов на разрешение экспертизы ставится в ряде случаев вопрос об установлении возраста их. В одних случаях требуется определить абсолютный возраст документа — дату его составления; в других относительный — установить одновременно или в разное время написаны документы или отдельные части их.

Для определения возраста чернильных штрихов описан ряд методов. Методы эти являются или недостаточно достоверными, или слишком громоздкими. Более старые методы предназначены для определения относительного возраста штрихов железо-галловых чернил и основаны на том, что цвет штрихов в зависимости от количества находящегося в них окисного соединения железа, образовавшегося из закисного, по различному изменяется во времени при действии некоторых реактивов (соляной и щавелевой кислот, жавелевой воды и др.).

Отношение штрихов железо-галловых чернил к различным реактивам предлагается использовать даже для определения абсолютного возраста их. Митчелл рекомендует для этой цели так называемые отбеливающие порошки, под действием которых однодневный текст обесцвечивается через 6 минут, 6-месячный — через 9—12 минут, годичный — через 20 минут, двухгодичный — через 20 минут, уничтожается частично, 14-годичный слабо поддается действию реактива и 22-годичный почти не изменяется при действии на него реактива в течение 20 минут.

Некоторые авторы предлагают возраст штрихов железно-галловых чернил устанавливать по их цвету, который со временем меняется, становясь более темным.

Приведенные способы являются мало доказательными, так как свойства чернильных штрихов по отношению их к реактивам, так же как и цвет штрихов, зависят от трудно учитываемых условий хранения документа, состава бумаги, состава чернил как в качественном, так и в количественном отношении.

В 1933 г. Мецгер, Ралль и Гесс предложили новый метод определения абсолютной и относительной давности документов, написанных чернилами, содержащими хлориды и сульфаты (железо-галловые чернила). Работа по определению возраста чернильных штрихов по этому методу ввиду смерти соавторов была закончена одним Гессом.

Предложенный авторами метод основан на способности к перемещению из сферы штрихов находящихся в них хлоридов и сульфатов и может быть применен к чернилам с достаточным содержанием в них указанных веществ. Такого вида чернилами являются главным образом чернила железно-галловые.

Хлориды и сульфаты могут входить в состав свежих чернильных штрихов как в виде свободных кислот, так и в виде их солей. Соли этих кислот в штрихах железно-галловых чернил вступают во взаимодействие с находящейся в них свободной галловой кислотой и переходят в свободные кислоты, которые и перемещаются по бумаге, а также проникают в глубь ее и проступают на обратную сторону с образованием так называемой хлоридной и сульфатной картины. Выявление хлоридов и сульфатов производится так же, как и при их использовании для сравнительного исследования чернильных штрихов (стр. 61—68).

Определение абсолютного возраста штрихов железно-галловых чернил производится не по интенсивности картины выявленных хлоридов и сульфатов, а по степени их перемещения.

При нормальных условиях хранения документов (в сухом отапливаемом помещении) хлориды начинают уходить из сферы штрихов и проникать на обратную сторону листа бумаги через неделю и более (до месяца) и совершенно исчезают через 2 года. Перемещение

же сульфатов при тех же условиях начинается только через 2 года, когда хлориды уже полностью ушли из сферы штрихов, и заканчивается через 10—12 лет.

Перемещение хлоридов происходит под действием на них серной кислоты и идет постепенно пропорционально возрасту штрихов с образованием на различных этапах различной хлоридной картины. При старении штрихов, выполненных железо-галловыми чернилами, по Гессу, наблюдаются следующие стадии.

1. Картина хлоридов обнаруживается только в пределах первоначальных штрихов, штрихи четкие, не расширены (рис. 17).

2. Хлориды начинают распространяться за пределы штрихов первоначального письма.

3. Вдоль контуров штрихов образуется узкая четкая кромка, содержащая больше хлоридов, чем средняя часть штрихов.

4. Кромка становится шире и равномерно охватывает первоначальные штрихи (рис. 18). Одновременно средняя часть штрихов все больше и больше беднеет хлоридами,

становится светлей, чем окружающая бумага, т. е. приобретает характер негативного изображения (рис. 19).

Соответственно росту ширины каемки хлориды посте-

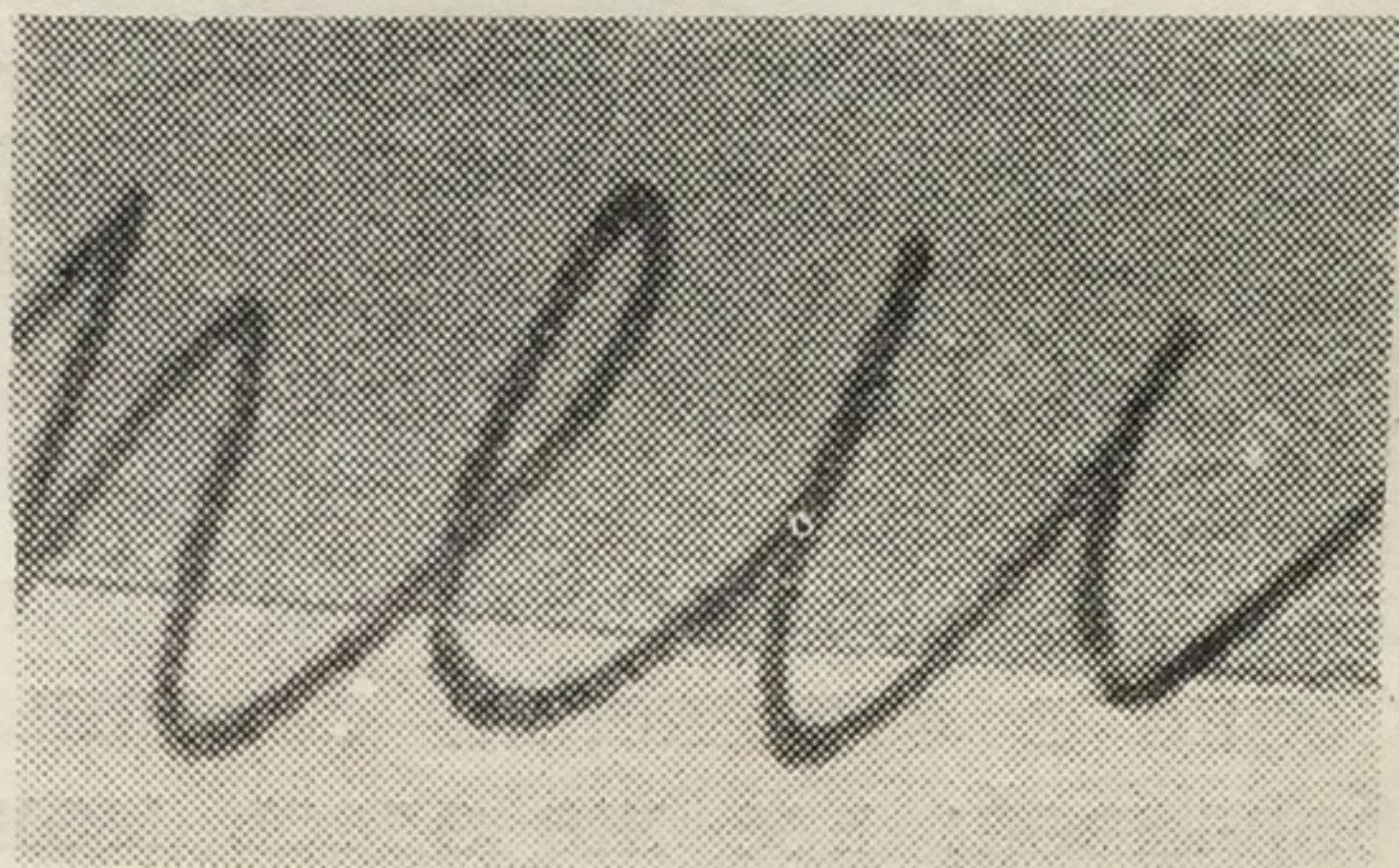


Рис. 17. Хлориды, находящиеся в границах штрихов.

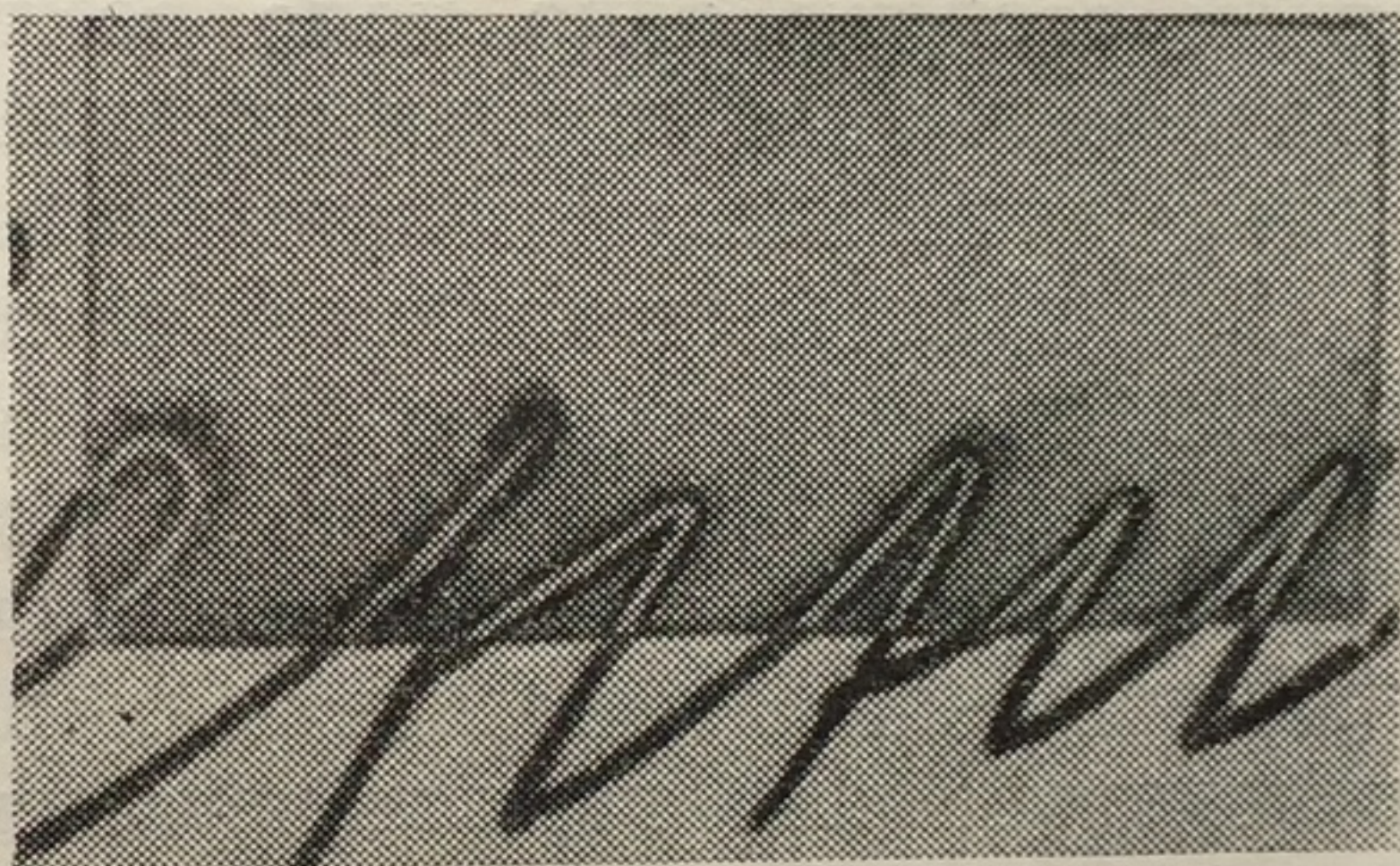


Рис. 18. Хлоридные штрихи с темной кромкой.

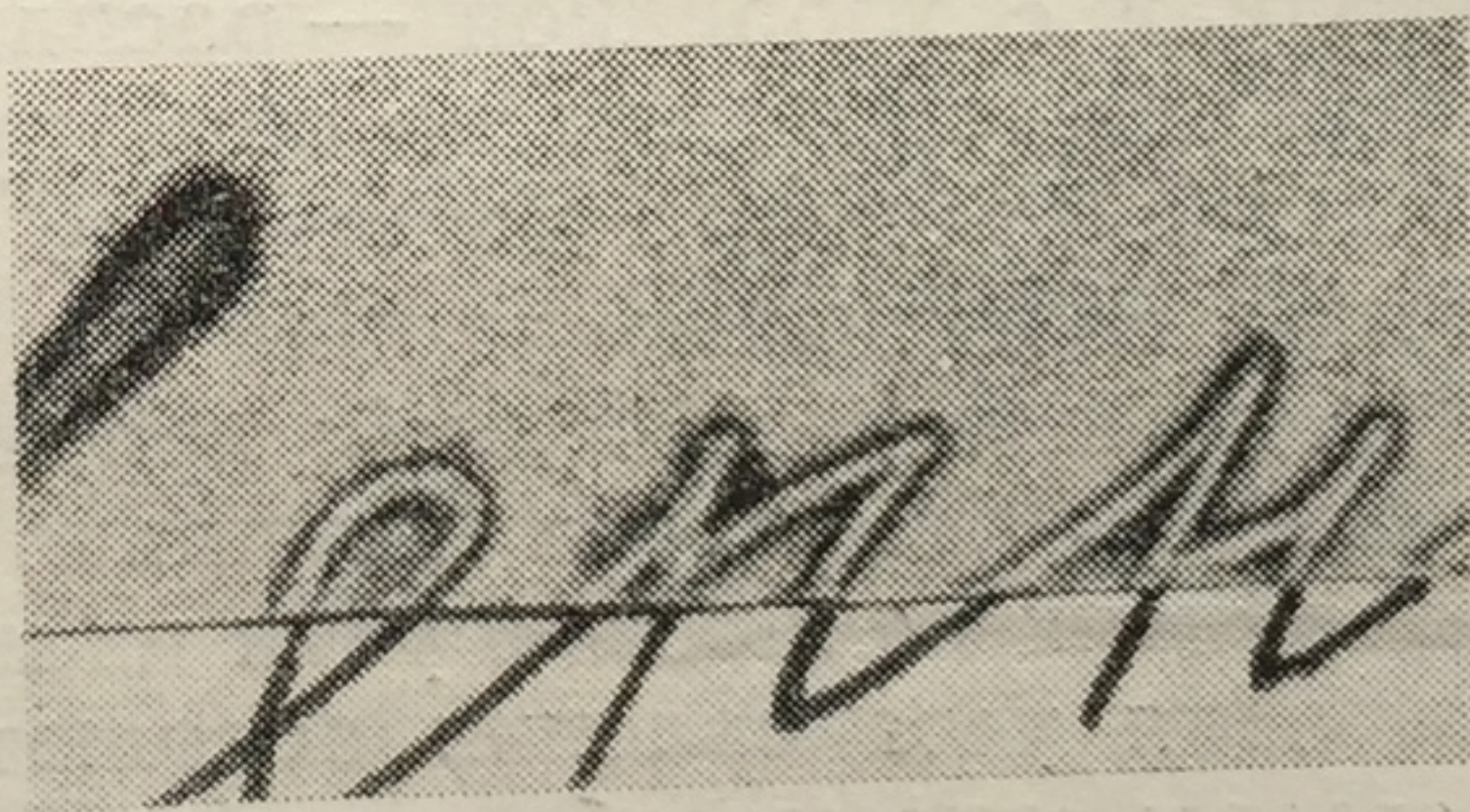


Рис. 19. Негативные изображения хлоридных штрихов.

пенно проступают на обратной стороне документа сначала в тех местах, где чернила легли наиболее густо, затем в остальных частях письма.

5. Темная кромка, окаймляющая негативную среднюю часть штрихов, превращается в широкую тень, окружающую отдельные штрихи, причем углы и заострения постепенно закругляются и заполняются. Зеркальное изображение текста на обороте документа также начинает расширяться.

6. Процесс расширения тени и заполнения углов идет дальше, картина хлоридов на обороте документа (особенно в отношении строчных букв) становится неразборчивой; все же здесь можно еще различить друг от друга заглавные и строчные буквы.

7. Вокруг штрихов первоначального текста видна лишь закругленная темная вуаль, образующая в известной степени одно поле вокруг отдельных слоев. На обороте видны только округлые темные пятна, где нельзя уже различать заглавных и строчных букв.

8. Хлориды, имевшиеся в составе чернильных штрихов, полностью расползлись на бумаге. На обороте бумага имеет равномерную серую окраску.

Когда серная кислота начинает перемещаться из штрихов, она вытесняет хлориды из бумаги дальше, вследствие чего светлое негативное изображение хлоридных штрихов теряет отчетливость своих контуров и приобретает расплывшийся вид.

При перемещении сульфатов наблюдается картина, сходная с хлоридной, — расплывы сульфатных штрихов и проникновение их на обратную сторону документов.

При хранении документов в сыром помещении хлориды совершенно уходят из сферы штрихов не через 2 года, а через 14 дней; перемещение же сульфатов начинается уже через несколько дней, когда хлориды еще не успели полностью уйти из штрихов.

Для установления абсолютного возраста штрихов авторы считают обязательным пользоваться как хлоридной, так и сульфатной картиной и учитывать условия хранения исследуемых документов и рекомендуют пользоваться соответствующей коллекцией штрихов с хлоридами и сульфатами, имеющих различную давность.

Определение относительного возраста штрихов железно-галловых чернил считают возможным производить

по одной хлоридной или одной сульфатной картине, причем первая рекомендуется для обнаружения разницы в возрасте документов недавнего происхождения (до 2 лет), хранившихся в сухом помещении, а для документов более старого возраста рекомендуется использование сульфатов.

Определение относительной давности также, как и абсолютной, должно производиться лишь по состоянию хлоридов и сульфатов в штрихах, но не по их количеству и при условии нахождения на одном листе бумаги, в одной книге, в одной тетради, что гарантирует одни условия хранения.

Для определения абсолютного возраста штрихов кампешевых чернил соответствующей методики не имеется. Методика, предложенная для железо-галловых чернил, как нами установлено, не применима для кампешевых чернил, содержащих соляную кислоту и железный купорос: в штрихах, выполненных последними, не наблюдается соответствующей закономерности в перемещении хлоридов и сульфатов, как видно из-за отсутствия должного количества свободной серной кислоты (рис. 20).

Для определения относительной давности штрихов кампешевых чернил могут быть использованы, так же как и при железо-галловых чернилах, хлориды; однако получаемые при этом результаты будут иметь условное значение, так как степень перемещения хлоридов, как отмечено на стр. 63, будет зависеть не только от условий хранения документов, но и от состава бумаги по волокну и от содержания соляной кислоты.

Для определения абсолютного возраста анилиновых чернил были предприняты в 1950 г. Я. И. Городецким попытки разработать соответствующую методику; при этом автор в первую очередь занялся наиболее распространенными метилфиолетовыми чернилами.

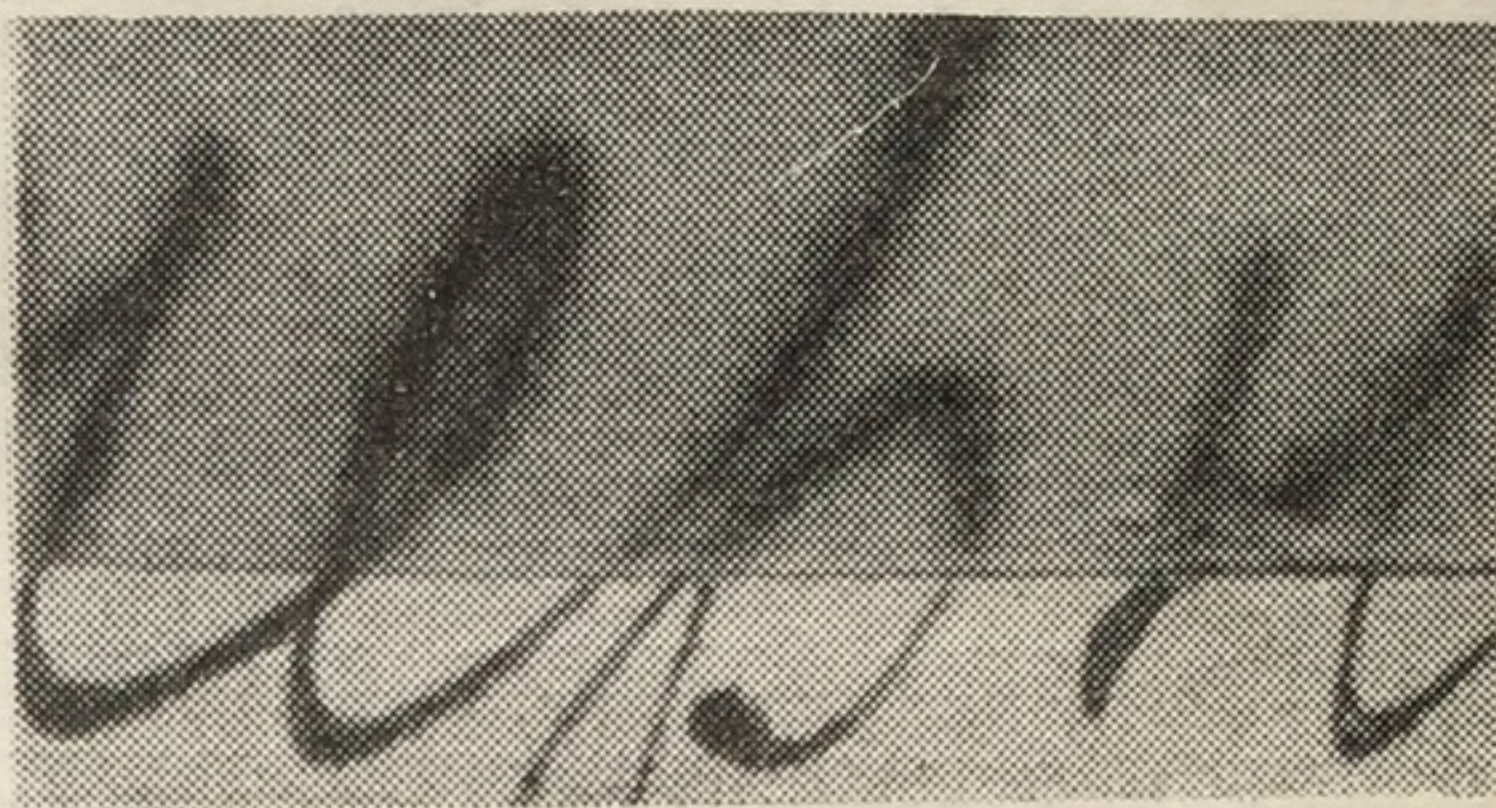


Рис. 20. Хлоридные штрихи кампешевых чернил, имеющие возраст $1\frac{1}{2}$ года.

В основу разрабатываемой методики было положено свойство красителя штрихов противостоять с возрастом действию на них отдельных реактивов. Автор подобрал ряд реактивов различной концентрации с таким расчетом, что каждый из них действует на штрихи, обесцвечивая их или изменяя цвет, лишь до определенного их возраста.

Если какой-либо из приведенных реактивов уже не действует на исследуемые штрихи, то возраст его, по автору, соответствует указанному в составленной им таблице или больше; в случае же положительной реакции (обесцвечивание или изменение окраски) давность меньше этого срока. Автор считает, что при помощи рекомендованных им реактивов можно определить возраст штрихов метилфиолетовых чернил от 3 до 9 месяцев.

Проверкой, произведенной сотрудницей ЦСМЛ т. Бушуевой, сведения, приведенные Городецким в его работе, не подтвердились. Поэтому следует считать, что в настоящее время определение абсолютного возраста штрихов анилиновых чернил невозможно из-за отсутствия научно-обоснованной методики.

Приведенные данные по вопросу установления возраста чернильных штрихов указывает на следующее:

1. Абсолютный возраст штрихов железо-галловых чернил может быть определен до 10—12 лет; практически же этот вид экспертизы трудно осуществим из-за отсутствия в распоряжении экспертов заранее изготовляемой соответствующей коллекции штрихов.

2. Абсолютный возраст штрихов кампешевых чернил не может быть установлен ввиду отсутствия методики; методика, предложенная для железо-галловых чернил (по хлоридам и сульфатам), к кампешевым чернилам не применима.

3. Абсолютный возраст штрихов анилиновых чернил также не может быть установлен из-за отсутствия методики.

4. Относительный возраст штрихов кампешевых и анилиновых чернил можно устанавливать как по хлоридам, так и по копировальной способности; однако получаемые результаты будут иметь в ряде случаев условное значение, так как различная хлоридная картина и различные копировальные способности могут яв-

ляться следствием как различного возраста, так и различного состава чернил, при помощи которых выполнены исследуемые штрихи.

§ 5. Исследование карандашных штрихов

Краткие данные о карандашах

Предшественниками современных карандашей были свинцовые палочки, которые при начертании ими текста оставляли темные штрихи.

В настоящее время карандаши представляют собой стержень, называемый миной, заключенный в деревянную оболочку.

Карандаши бывают различные, в зависимости от состава их стержня и от их назначения. По составу стержня карандаши делятся на графитные, копировальные, цветные и специальные, а по назначению — школьные, чертежные, рисовальные, канцелярские.

Графитные карандаши в качестве красящего вещества содержат графит. Для изготовления стержней графитных карандашей берут освобожденные от посторонних примесей графит и глину, перемешивают их с водой и размалывают на шаровых мельницах. В приготовленную таким образом массу вводят связывающие вещества (крахмал или пектиновый клей, получаемый на сахарных заводах из отходов свеклы), а затем массу продавливают через соответствующего диаметра отверстия и в результате этого получают карандашные стержни в сыром виде. Стержни далее просушивают и для придания им нужной прочности прокаливают в огнеупорных тиглях в специальных печах при температуре 900—1300°. Прокаленные стержни имеют высокую твердость и являются еще непригодными для письма. Затем стержни пропитывают жиром для понижения твердости, придания соответствующей эластичности и равномерной отдачи ими графита.

В зависимости от назначения графитные карандаши имеют стержни различной твердости и в связи с этим дают штрихи от бледно-серовато-черного цвета до глубоко-черного. С увеличением твердости графитных карандашей штрихи, выполненные ими, становятся бледнее и тоньше, а мины их в диаметре уменьшаются.

Копировальные карандаши бывают двух видов — графитные и цветные. Стержни графитных карандашей состоят из графита, глины, стеарата, обработанного каустиком крахмала (апаратина), соды и водорастворимого органического красителя, а стержни цветных карандашей — из талька, стеарата, парафина, трагаканта и водорастворимого органического красителя.

Цветные карандаши в составе своих стержней содержат каолин, тальк, обработанный щелочью крахмал, стеарин или саломасс или их смесь, а также водонерастворимые красители.

Стержни копировальных графитных карандашей содержат в качестве органического красителя метиловый фиолетовый (основной фиолетовый К) или метиленовый голубой; а в стержни копировальных карандашей красного цвета входит эозин, малинового — родамин, синего — метиленовый голубой, фиолетового — метиловый фиолетовый и зеленого — кислотно-голубой и аурамин.

Пигменты цветных карандашей по своему составу чрезвычайно разнообразны, как это видно из приводимых ниже данных, относящихся к набору выпускавшемуся фабрикой имени Сакко и Ванцетти, причем в этом наборе имеется ряд карандашей, относящихся не к цветным, а к копировальным.

Установление вида карандашей в штрихах

Штрихи простых графитных карандашей и графитных копировальных по внешнему виду сходны между собой, но легко различимы: при увлажнении водой штрихи графитного карандаша остаются без изменения, а копировального — принимают цвет находящегося в них органического красителя.

Штрихи цветных копировальных карандашей и обыкновенных цветных карандашей по внешнему виду также похожи друг на друга; отличаются же они тем, что краситель первых растворяется в нанесенной на штрих капле воды, а «краситель» (пигмент), вторых — нет.

Сравнительное исследование штрихов

Штрихи простых графитных карандашей могут различаться по своему цвету и жесткости их мины. Однако этот признак в основу при сравнительном исследовании

в ряде случаев не может быть положен, так как тон штрихов частично будет находиться в зависимости от степени заостренности мины карандаша, степени нажима при выполнении карандашом текста, а также от характера материала, служившего подкладкой при писании.

Основным методом сравнительного исследования штрихов простых графитных карандашей является микроскопическое и техническое их исследование; химическое же исследование при такого рода экспертизах не применяется.

Сходные по цвету штрихи цветных копировальных карандашей исследуют так же, как и штрихи цветных чернил.

Сравнительное исследование штрихов цветных карандашей производят путем изучения растворимости пигмента их, флуоресценции в ультрафиолетовых лучах и при помощи химических реакций.

В качестве растворителя пигмента штрихов применяют воду, 96 и 50° винный спирт, четыреххлористый углерод и 25% водный раствор пиридина. В указанных веществах пигменты, сходные по цвету, могут иметь различную растворимость и давать различно окрашенные растворы.

При химическом исследовании изучают отношение пигментов к ряду реактивов, а в некоторых случаях определяют и отдельные его составные части. Для химического исследования и для изучения люминесценции извлекают пигмент из соскобов штрихов при помощи соответствующего растворителя. Несколько капель полученной вытяжки наносят на фильтровальную бумагу и помещают под лучи ртутнокварцевой лампы; другую часть вытяжки разливают на фарфоровые чашечки и испаряют при комнатной температуре. На сухие остатки действуют реактивами, применяемыми при сравнительном исследовании цветных чернил. Составные части пигментов определяют лишь при исследовании некоторых из них, при этом исходят из данных, приведенных на стр. 100—104.

Судебным химиком А. П. Ефимовой установлена возможность определения в отдельных штрихах по описанной ниже методике свинца, титана, цинка и бария (литопона), милори (берлинской лазури), метилового фиолетового и сажи.

Для обнаружения иона свинца соскоб пигмента исследуемых штрихов помещают в тигель, смачивают 12% соляной кислотой, подсушивают, а затем осторожно озоляют. Остаток исследуют на свинец так же, как и при копоти выстрела.

Для обнаружения иона титана соскоб пигмента озоляют, смешивают с 6-кратным количеством бисульфата калия и сплавляют в платиновой петле. Сплав растворяют в 3—4 каплях 25% серной кислоты при нагревании на водяной бане. На фильтровальную бумагу, пропитанную 5% водным раствором танина, а затем высушенную, наносят каплю 20% водного раствора антипирина и каплю исследуемого сернокислого раствора. В присутствии титана появляется бурое пятно.

Для обнаружения иона цинка соскоб пигмента осторожно озоляют, затем смачивают несколькими каплями 12% соляной кислоты и подсушивают. Остаток обрабатывают 10% уксусной кислотой с последующим ее выпариванием, а потом растворяют его в 3—4 каплях 10% уксусной кислоты и центрифугируют. Каплю центрифугата помещают на предметное стекло и к ней прибавляют каплю раствора тетрароданмеркуриата аммония. В присутствии цинка под микроскопом наблюдают кристаллы тетрароданмеркуриата цинка в виде характерных бесцветных крестов и дендритов, а в разбавленных растворах или подкисленных минеральной кислотой — в виде разносторонних треугольников или клиньев (рис. 21).

Приготовление тетрароданмеркуриата аммония: 5 г хлорида ртути и 5 г роданида аммония растворяют в 6 мл дистиллированной воды.

Для обнаружения иона бария соскоб пигмента озоляют; смачивают одной—двумя каплями 12% соляной кислоты и подсушивают. Сухой остаток берут из тигля раскаленной платиновой иглой, которую затем нагревают в верхней трети пламени горелки, а потом помещают на 1—2 секунды в каплю 12% соляной кислоты, находящуюся на предметном стекле. Эту операцию повторяют несколько раз, пока весь остаток из тигля не прокалят в пламени. После этого к капле солянокислого раствора, находящейся на предметном стекле (в которой растворяли прокаленный остаток),

прибавляют маленькую каплю серной кислоты удельно-
го веса 1,84. Препарат нагревают на пламени горелки до
появления тяжелых белых паров серного ангидрида и по
охлаждении исследуют под микроскопом. В присутст-



Рис. 21. Кристаллы тетрароданмеркуриата цинка.

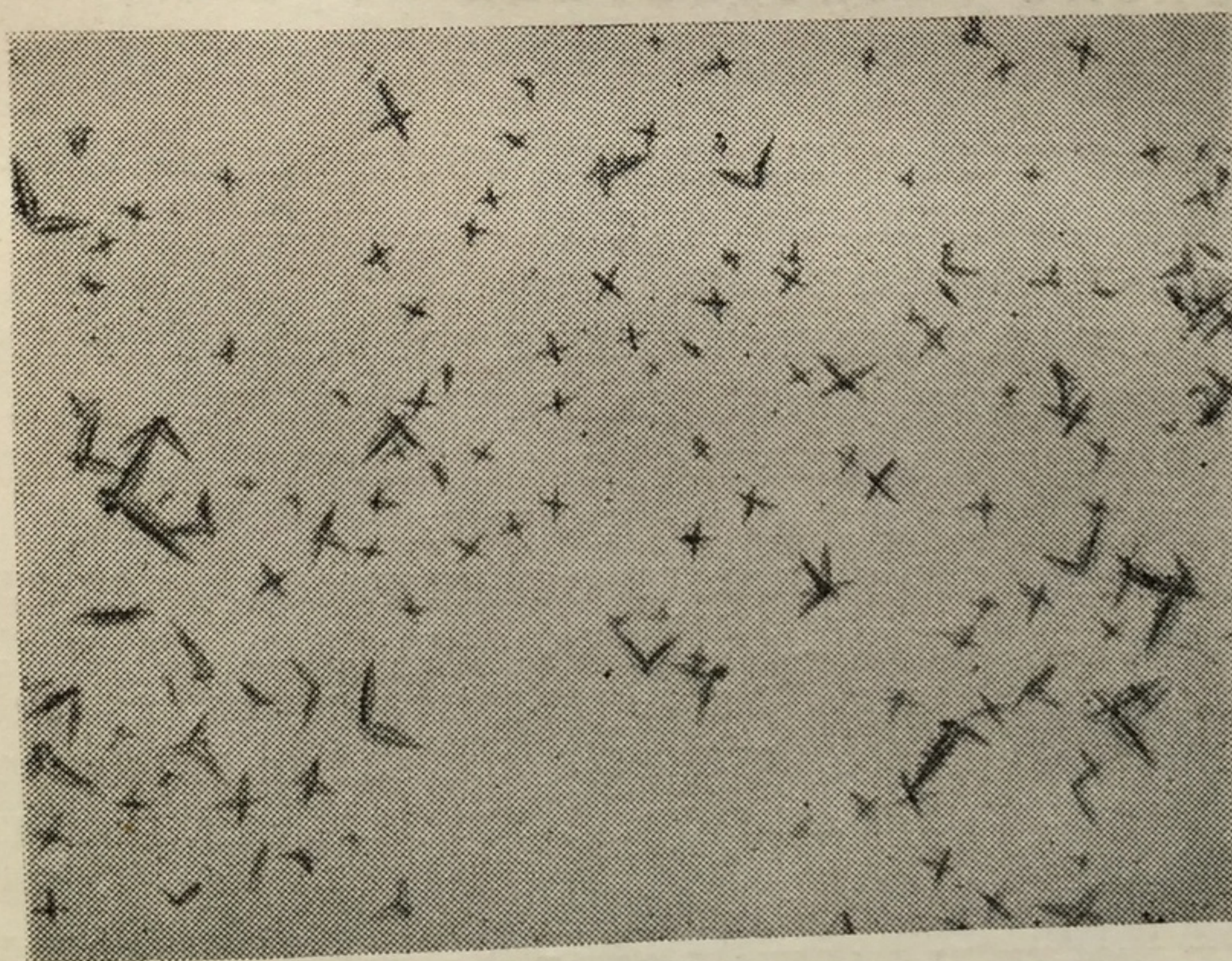


Рис. 22. Кристаллы сульфата бария.

вии бария тотчас же или через несколько часов появляются характерные для его сульфата кристаллы чечевицеобразной формы, сложенные крестообразно (рис. 22).

Для обнаружения милори на исследуемый пигмент действуют каплей 10% раствора едкой щелочи. Штрихи, содержащие в качестве пигмента только милори, принимают бурое окрашивание, которое от действия соляной кислоты восстанавливается в первоначальное.

Для обнаружения метилового фиолетового соскоб пигмента штрихов переносят в фарфоровую чашечку и обрабатывают несколькими каплями 12% соляной кислоты. Полученное извлечение переносят микрокапилляром на фильтровальную бумагу, которую затем обрабатывают парами аммиака. При метиловом фиолетовом ободок нанесенной капли принимает фиолетовое окрашивание.

Для обнаружения сажи соскоб пигмента помещают на предметное стекло и исследуют под микроскопом. При наличии сажи наблюдаются черного цвета глыбки, не изменяющиеся при действии на них разбавленными и концентрированными минеральными кислотами, а также щелочами.

Схема исследования карандашных штрихов

При штрихах темно-серого цвета устанавливают, какого вида карандашом они выполнены: графитным или графитно-копировальным.

При штрихах, выполненных графитно-копировальными карандашами, проводят сравнительное исследование по характеру входящего в их состав органического красителя. При штрихах цветных карандашей определяют, какими карандашами они выполнены: копировальными или цветными. Штрихи цветных копировальных карандашей подвергают сравнительному химическому исследованию по входящим в их состав красителям по методике, применяемой при исследовании цветных чернил.

При штрихах цветных карандашей устанавливают их отношение к ряду растворителей; получаемые растворы красителей подвергают сравнительному исследованию,

так же как и красителей цветных копировальных карандашей. В отдельных случаях штрихи цветных карандашей, исходя из приводимых в табл. 8 данных, исследуют на свинец, титан, милори (берлинская лазурь), метиленовый голубой и сажу.

§ 6. Исследование оттисков штампов, печатей и штемпелей

Исследование оттисков резиновых штампов и печатей и обнаружение остатков материалов, при помощи которых производился перенос оттиска

Краски, применяемые для нанесения оттисков резиновыми печатями и штампами, представляют собой водно-глицериновые растворы красителей с прибавлением к ним (по некоторым прописям) загустителя (декстрина) и антисептика (фенола). В качестве красителей применяется главным образом для фиолетовой краски основной фиолетовый К, а для красной — родамин В.

Сравнительное химическое исследование оттисков резиновых штампов и печатей проводят по входящим в их состав красителям и выполняют это так же, как и при цветных анилиновых чернилах.

В связи с исследованием документов в следственной практике возникают вопросы установления подлинности имеющих в них оттисков печатей и штампов, в частности в отношении возможной переноски их при помощи соответствующего материала с других документов.

При разрешении такого рода вопросов химическим исследованием в заподозренных оттисках могут быть обнаружены остатки тех материалов, при помощи которых производился их перенос (картофельные зерна, белок яйца).

Крахмал определяется по реакции с йодом путем окуривания исследуемого оттиска парами йода или же путем действия на соскобы раствором йода в йодиде калия. Результаты взаимодействия йода с крахмалом устанавливают микроскопическим исследованием по наличию в исследуемых оттисках или в соскобах с них зерен синего цвета.

Примерный состав красителей стержней цветных карандашей и отношение их к некоторым растворителям

№ п/п.	Наименование карандашей	Состав по красителю стержня карандаша	Растворимость красителей и цвета получаемых растворов				
			в воде	в 96° винном спирте	в 50% винном спирте	в четыреххлористом углероде	в 25% водном растворе пиридина
1	Белый	Титановые белила или литопоновые белила (чаще последние)	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется
2	Лимонный	Титановые белила Пигмент желтый светопроочный 23	То же	То же	То же	Желтый	То же
3	Желтый	То же	»	»	»	Желтоватый	»
4	Темно-желтый	Темный крон (свинцовый)	»	»	»	Желтый (слабый)	»
5	Светло-оранжевый	Титановые белила Лак оранжевый Пигмент желтый светопроочный 23	Желтый	Желтый	Желтый	Желтый	Желтый
6	Оранжевый	Лак оранжевый	»	»		Ярко-желтый	Красно-желтый
7	Светло-розовый	Эозин	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Розовато-желтоватый	Розоватый
8	Оранжево-красный	Пигмент алый Ж	Желтый	Желтый	Желтый	Красно-оранжевый	Желтый

9	Светло-красный	Лак красный Ж	Красновато-желтый	Красно-желтый	Красно-желтый	Красно-желтый	Пурпурно-красный
10	Красный	Лак ярко-красный Б	Желтый	Желтый	Темно-желтый	Розовато-желтый	Красно-желтый
11	Темно-красный	Лаковый красный С	Красновато-желтый	Красно-желтый	Красновато-желтый	Красновато-оранжевый	Красный
12	Карминно-красный	Лак рубиновый ЖК	Красновато-желтый	Красно-желтый	Красновато-желтый	Красновато-желтый	Желтовато-красный
13	Розовый	Эозин Родамин	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Оранжевый	Розовато-красный
14	Темно-розовый	Титановые белила Лак основной розовый	Розовато-красный	Розовато-красный	Розовый с желтой флуоресценцией	Интенсивно-розовый	Розово-красный
15	Кармин	Лак рубиновый СК	Красновато-желтый	Розоватый	Розовато-желтый	Розовый	Желтовато-красный
16	Бордо	Пигмент бордо Метиловый фиолетовый	Очень слабое розоватое	Красно-фиолетовый	Фиолетово-розовый	Рубиновый	Фиолетовый
17	Вишнево-красный	Пигмент бордо	Очень слабо розоватый	Красный	Красновато-желтый	»	Бледно-розовый
18	Сиреневый	Титановые белила Лак рубиновый СК Лак основной фиолетовый	Розовато-желтый	Фиолетовый	Розовато-фиолетовый	Буровато-желтый	Фиолетовый
19	Красно-фиолетовый	Лак основной красный	Красно-фиолетовый	Красно-фиолетовый	Красно-фиолетовый с желтой флуоресценцией	Красно-оранжевый	Красно-фиолетовый
20	Малиновый	Титановые белила Лак рубиновый СК Родамин	То же	То же	То же	Фиолетово-красноватый	То же

Таблица 8

Примерный состав красителей стержней цветных карандашей и отношение их к некоторым растворителям

№ п/п.	Наименование карандашей	Состав по красителю стержня карандаша	Растворимость красителей и цвета получаемых растворов				
			в воде	в 96° винном спирте	в 50% винном спирте	в четырех-хлористом углероде	в 25% водном растворе пиридина
1	Белый	Титановые белила или литопоновые белила (чаще последние)	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется
2	Лимонный	Титановые белила Пигмент желтый светопрочный 23	То же	То же	То же	Желтый	То же
3	Желтый	То же	»	»	»	Желтоватый	»
4	Темно-желтый	Темный крон (свинцовый)	»	»	»	(слабый)	»
5	Светло-оранжевый	Титановые белила Лак оранжевый Пигмент желтый светопрочный 23	Желтый	Желтый	Желтый	Желтый	Желтый
6	Оранжевый	Лак оранжевый	»	»		Ярко-желтый	Красно-желтый
7	Светло-розовый	Эозин	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Розовато-желтоватый	Розоватый
8	Оранжево-красный	Пигмент алый Ж	Желтый	Желтый	Желтый	Красно-оранжевый	Желтый

9	Светло-красный	Лак красный Ж	Красновато-желтый	Красно-желтый	Красно-желтый	Красно-желтый	Пурпурно-красный
10	Красный	Лак ярко-красный Б	Желтый	Желтый	Темно-желтый	Розовато-желтый	Красно-желтый
11	Темно-красный	Лаковый красный С	Красновато-желтый	Красно-желтый	Красновато-желтый	Красновато-оранжевый	Красный
12	Карминно-красный	Лак рубиновый ЖК	Красновато-желтый	Красно-желтый	Красновато-желтый	Красновато-желтый	Желтовато-красный
13	Розовый	Эозин Родамин	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Розоватый с зеленой флуоресценцией	Оранжевый	Розовато-красный
14	Темно-розовый	Титановые белила Лак основной розовый	Розовато-красный	Розовато-красный	Розовый с желтой флуоресценцией	Интенсивно-розовый	Розово-красный
15	Кармин	Лак рубиновый СК	Красновато-желтый	Розоватый	Розовато-желтый	Розовый	Желтовато-красный
16	Бордо	Пигмент бордо Метилловый фиолетовый	Очень слабое розоватое	Красно-фиолетовый	Фиолетово-розовый	Рубиновый	Фиолетовый
17	Вишнево-красный	Пигмент бордо	Очень слабо розоватый	Красный	Красновато-желтый	»	Бледно-розовый
18	Сиреневый	Титановые белила Лак рубиновый СК Лак основной фиолетовый	Розовато-желтый	Фиолетовый	Розовато-фиолетовый	Буровато-желтый	Фиолетовый
19	Красно-фиолетовый	Лак основной красный	Красно-фиолетовый	Красно-фиолетовый	Красно-фиолетовый с желтой флуоресценцией	Красно-оранжевый	Красно-фиолетовый
20	Малиновый	Титановые белила Лак рубиновый СК Родамин	То же	То же	То же	Фиолетово-красноватый	То же

№ п/п.	Наименование карандашей	Состав по красителю стержня карандаша	Растворимость красителей и цвета получаемых растворов				
			в воде	в 96° винном спирте	в 50% винном спирте	в четырех-хлористом углероде	в 25% водном растворе пиридина
21	Салатовый	Пигмент желтый светопрочный 23 Моностраль (пигмент голубой фталоцианиновый)	Не растворяется	Не растворяется	Зеленоватый очень слабый	Зеленовато-желтый	Не растворяется
22	Майская зелень	Пигмент желтый светопрочный 23	То же	Не растворяется	Слабо-зеленый	Зеленовато-желтый	Зеленый
23	Светло-зеленый	Пигмент зеленый Пигмент желтый светопрочный 23					
24	Ярко-зеленый	Пигмент желтый светопрочный 23 Моностраль Кислотно-ярко-голубой	Не растворяется	Зеленоватый	Зелено-голубоватый	То же	Голубоватый слабый
25	Летняя зелень	Пигмент желтый светопрочный 23	То же	»	Зеленоватый	Желтовато-зеленоватый	Зеленый
26	Темно-зеленый	Пигмент зеленый »					
27	Зеленый	Пигмент желтый светопрочный 23 Моностраль Кислотно-ярко-голубой	»	Желтовато-розоватый Не растворяется	Грязновато-зеленый Желтовато-зеленоватый	Грязновато-желтый Желтовато-зеленоватый	» Не растворяется

28	Сине-зеленый	Пигмент желтый светопрочный 23	»	Желтовато- розоватый	Желтоватый	Желтый	То же
29	Зеленовато- бирюзовый	Моностраль Титановые белила Пигмент желтый светопрочный 23 Лак основной зеленый	»	Голубой	Светло-зеленый	Светло-зе- леный	Голубой
30	Бирюзовый	То же	»	»	То же	Зеленовато- синий	»
31	Светло-голубой	Титановые белила Моностраль Кислотно-ярко-голубой	Голубой	»	»	Бледно-го- лубой	»
32	Голубой	Моностраль	Не растворяется	Не раство- ряется	Голубоватый	Слабо-желто- ватый	Не раство- ряется
33	Светло-синий	Титановые белила Моностраль	То же	То же	Не растворяет- ся	Бледно-го- лубой	То же
34	Синий	»	»	Фиолетовый	Сероватый	То же	»
35	Фиолетовый	Лак основной фиоле- товый Метиловый фиолет.	»	»	Розовато-фио- летовый	Желтый	Фиолетовый
36	Ультрамарин	Титановые белила Основной синий К	Синеватый	Синий	Синий-фиолето- вый	Синеватый	Синий
37	Темно-синий	Моностраль Милори Основной синий К	Синеватый слабый	»	Синий	Грязно-си- ний	»
38	Светлый ульт- рамарин	Титановые белила Основной синий К	Не растворяет- ся	»	Бледно-синий	Бледно-си- ний	»
39	Серый	Титановые белила Сажа Милори	То же	Розоватый (очень слабый)	Очень слабый розоватый	Буроватый (слабый)	Розоватый (едва за- метный)
40	Охра светлая	Пигмент желтый светопрочный 23 Лак оранжевый Сажа	Желтый	Желтый	Оранжево- желтый	Буровато- желтый	Желтый

№ п/п	Наименование карандашей	Состав по красителю стержня карандаша	Растворимость красителей и цвета получаемых растворов				
			в воде	в 96° винном спирте	в 50% винном спирте	в четырех-хлористом углероде	в 25% водном растворе пиридина
41	Красно-коричневый	Пигмент алый Сажа	Не растворяется	Розоватый	Розоватый	Красновато-желтый	Бледно-розоватый (едва заметный)
42	Ореховый	Титановые белила Лак оранжевый Сажа	Красновато-желтый	Желтый (бледный)	Красновато-оранжевый	Желто-то-бурый	Красновато-желтый
43	Светло-коричневый	Пигмент алый Сажа	Не растворяется	Красновато-желтый	Красновато-желтый	Красновато-желтый	Розовато-бурый
44	Коричневый	Пигмент алый Пигмент зеленый	То же	Розоватый	Розоватый	Желтый	Зеленый
45	Оливковый	Крон темный Пигмент желтый светопроочный 23 Сажа Крон оранжевый (свинцовый)	Желтый	Желтый	Интенсивно-желтый	Интенсивно-желтый	Желтый
46	Темно-коричневый	Пигмент красный С Сажа	»	»	Красновато-желтый	Красновато-желтый	»
47	Темно-серый	Милори Метиловый фиолетовый Сажа	Не растворяется	Сине-фиолетовый	Фиолетовый	Не растворяется	Сине-фиолетовый
48	Черный	» Милори	То же	Розовато-фиолетовый (очень слабый)	Не растворяется	То же	Не растворяется

Белковые вещества устанавливают по наличию в от-
тисках бесформенных глыбок. Эти глыбки извлекают,
помещают на предметное стекло и действуют на них па-
рами азотной кислоты. Яичный белок при этом желтеет
и окрашивается в желтый цвет.

Исследование оттисков штемпелей на белье

Основной черной краской для метки белья, не смы-
вающейся при стирке, является анилиновая краска, из-
готавливаемая из медного купороса и солянокислого ани-
лина. Более старой прописью приготовления такой
краски (по Р. Кайзеру) является следующая: медного
купороса 20 г, солянокислого анилина 30 г, декстрина
10 г, глицерина 5 г и воды 5 г. Вначале мелко расти-
рают медный купорос с анилином; затем прибавляют
декстрин, глицерин и воду и смесь эту вновь тщательно
растирают. Приготовленную кашицеобразную массу
применяют для шаблонов и штемпелей. Получаемые от-
тиски через 2—3 дня приобретают темно-зеленый цвет,
который при промывании содой или мылом переходит
в глубоко-темный.

По современной прописи анилиновую краску готовят
из двух растворов. Первый раствор (краситель) состоит
из солянокислого анилина (20%), глицерина (10%),
15% раствора крахмала или декстрина в виде клейстера
(30%) и воды (40%), а второй (проявитель) — из суль-
фата меди (10%), хлората калия (12%) и воды (78%).
Растворы хранят отдельно и смешивают лишь перед
употреблением в количествах: две части красителя и
одна часть проявителя. Приготовленная краска (смесь
растворов) является нестойкой и через 10—12 часов ста-
новится непригодной к употреблению.

Оттиск анилиновой краски вначале не имеет густого
черного цвета, но постепенно (через 4—6 часов) этот
цвет появляется. При первой стирке, которая должна
производиться через 10—12 часов после клеймения, ин-
тенсивность окраски еще больше усиливается. Свеже-
заклейменные ткани нельзя подвергать действию высо-
ких температур (проглаживание, сушка, дезинфекция)
в течение суток, так как материал на участке нахожде-
ния клейма от термического воздействия сильно разру-

шается. Термическая обработка тканей будет вполне безопасной после их стирки.

Для метки белья применяют еще и так называемые ляписные краски, также не смывающиеся при стирке. Эти краски могут быть изготовлены по различным прописям; основным же их составом являются: нитрат серебра, нашатырный спирт, гуммиарабик или декстрин и водорастворимый органический краситель обычно синего цвета.

Кроме указанных красок, имеется и другой вид их, так называемые штемпельные краски для меток на предметах ширпотреба, изготовленных из хлопчатобумажных и шерстяных тканей. Эти краски состоят из бигума, скипидара, олеата или стеарета, нигрозина, саж и канифоли и при стирке смываются.

Чтобы обнаружить на белье краску, изготовленную из медного купороса и анилина, вырезку из исследуемого оттиска обрабатывают в фарфоровой чашечке (последовательно) органическими растворителями (этиловый спирт, серный эфир, дихлорэтан и др.), а также соляной и азотной кислотами (10% растворы и концентрированные). При красках, изготовленных из медного купороса и анилина, оттиски в цвете не изменяются. При ляписных красках оттиск их обесцвечивается от действия азотной кислоты.

Для обнаружения меди ткань с оттиском красителя озоляют. Зола растворяют в нескольких каплях азотной кислоты удельного веса 1,2. Азотнокислый раствор выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в нескольких каплях дистиллированной воды. Каплю полученного раствора наносят на фильтровальную бумагу, пропитанную 1% раствором желтой кровяной соли, а потом высушенную. В присутствии меди появляется красно-бурое кольцо железисто-синеродистой соли ее. Железо мешает этой реакции: образующаяся берлинская лазурь маскирует окраску железисто-синеродистой меди. Для устранения влияния железа к оставшемуся водному раствору прибавляют по каплям насыщенного водного раствора фторида натрия до прекращения образования берлинской лазури. Наличие меди указанной реакцией удастся доказать не всегда, особенно если ткань с находящимся на ней оттиском краски подвергалась стирке.

1. В целях обнаружения ляписной краски вырезку из исследуемого оттиска краски обрабатывают в фарфоровой чашечке несколькими каплями азотной кислоты. В случае ляписной краски оттиск (как указано выше) обесцвечивается (быстрее при слабом нагревании). После этого азотная кислота, под влиянием которой произошло обесцвечивание краски, исследуется на серебро при помощи реакции образования характерных кристаллов хлорида серебра (см. стр. 109—110).

Для исследования на серебро можно вырезки с оттиском не извлекать азотной кислотой, а озолять; полученную золу растворять затем в азотной кислоте 1:1 и с раствором проводить реакцию на ион серебра.

2. На оттиск краски наносят каплю раствора йода в йодиде калия, а затем каплю раствора гипосульфита. При красках, приготовленных из нитрата серебра, происходит полное исчезновение оттиска (в отличие от красок, изготавливаемых из медного купороса и анилина) или же остаются штрихи введенного в эту краску органического красителя.

§ 7. Установление в документах следов травления и обнаружение веществ, использованных для этой цели

Удаление текста в документах (с целью их подделки) производится рядом способов: механическим (выскабливание или вытирание), химическим (вытравливание) или простым смыванием красителя штрихов. Объектами судебнохимического исследования в основном являются документы, текст которых был написан чернилами или цветными копировальными карандашами, а затем удален путем вытравливания или смывания. Установление же факта удаления текста механическим способом производится главным образом при технической экспертизе документов.

Для удаления текста химическим способом обычно пользуются окислителями (хлорная вода, жавелевая вода, белильная известь, хлорамин, перманганат калия и др.), восстановителями (гидросульфит натрия), минеральными кислотами, органическими кислотами (щавелевая, лимонная и виннокаменная) и щелочами. Смывание же текста производят водой, одеколоном, ацетоном и другими веществами.

При перманганате калия применяют еще серную и щавелевую кислоты, а при белильной извести иногда употребляют дополнительно уксусную кислоту.

Введенные в документ вещества кислой или щелочной реакции в некоторых случаях подвергают нейтрализации.

Экспертизой по установлению факта удаления в документе ранее имевшегося текста при химическом способе обнаруживают, во-первых, наличие на этом документе следов от применения вытравливающих веществ, а во-вторых, определяют природу вещества, с помощью которого был удален текст.

Действие на бумагу и на текст вытравливающих веществ устанавливают по следующим признакам.

1. На бумагах с глянцевой поверхностью глянец на участках, подвергавшихся действию вытравливающих веществ, будет отсутствовать, если только он не был нанесен дополнительно с целью сокрытия следов подделки.

2. Внешний вид документов может быть неодинаковым: на отдельных участках их могут находиться пятна.

3. В ультрафиолетовых лучах эти пятна выступают более рельефно, а в некоторых случаях происходит и выявление невидимых пятен.

4. Под влиянием ультрафиолетовых лучей могут выявляться также остатки штрихов удаленного текста, совершенно не видимые или слабо видимые невооруженным глазом.

5. В документах с защитной сеткой под влиянием химических веществ может произойти полное или частичное обесцвечивание красителя этой сетки.

При вытравливании также может происходить обесцвечивание линовки бумаги.

6. Чернильные штрихи, нанесенные на участки документа, подвергавшиеся вытравливанию, имеют расплывчатый вид и иногда изменяют свой цвет.

При установлении природы веществ, использованных для удаления текста, исследованию в первую очередь подвергают видимые пятна, а затем пятна, выявляемые под действием ультрафиолетовых лучей. Для этого из заподозренных участков бумаги, если позволяет характер документа, производят соскобы, которые помещают в фарфоровые чашечки и заливают 8—10 каплями дистиллированной воды. Через

несколько минут с полученной вытяжкой производят соответствующие реакции, при этом предварительно ее в случае необходимости подвергают микрофильтрации. Если же нарушение целостности документа недопустимо, то из заподозренных участков его производят вытяжку путем нанесения на них каплей дистиллированной воды. Когда нанесенные капли начинают расплываться по бумаге и впитываться ею, их снимают при помощи капилляра и переносят на предметные стекла для дальнейшего проведения соответствующих микрокристаллических реакций или в фарфоровые чашечки для обнаружения марганца и свободного хлора. Исследование полученной вытяжки следует проводить в такой последовательности.

1. Обнаружение свободных кислот. Вначале определяют реакцию среды по лакмусу, а в случае кислой реакции и по бумажке конго, для чего отдельные капли полученной вытяжки помещают на указанные бумажки или прикладывают эти бумажки, смоченные водой, к заподозренным участкам документа. Покраснение синей лакмусовой бумажки и посинение красной бумажки конго указывает на наличие свободных минеральных кислот, каковыми могут быть соляная, азотная и серная; изменение цвета (покраснение) только лакмусовой бумажки указывает на наличие каких-либо органических кислот (щавелевой, лимонной, винокаменной, уксусной)¹.

После этого независимо от реакции среды проводят исследование на анионы хлористоводородной, серной, щавелевой, лимонной и винной кислот, которые могли быть применены для удаления текста, а затем на свободный хлор, ионы кальция и марганца.

При получении положительных результатов необходимо проводить соответствующее исследование с целью контроля участков бумаги, не имеющих следов травления.

2. Обнаружение иона хлора. Каплю полученной вытяжки помещают на предметное стекло, подкисляют азотной кислотой по лакмусу и прибавляют к ней каплю 1% раствора нитрата серебра: в присутствии иона хлора появляется белый творожистый осадок или

¹ От действия больших концентраций бумажка конго принимает грязно-серый цвет.

муть хлорида серебра. К капле с осадком хлорида серебра прибавляют водный раствор аммиака до резко щелочной реакции. Хлорид серебра растворяется, а при испарении аммиака из капли (на воздухе) он вновь выпадает в осадок в виде шестиугольников, четырехугольников, треугольников и звездочек (рис. 23). Испарение аммиака из препарата должно производиться возможно медленнее, так как это способствует образованию более крупных кристаллов.

3. Обнаружение ионов щавелевой и серной кислот. Каплю вытяжки, не содержащей минеральных кислот (при наличии их нейтрализуют аммиаком), подкисляют уксусной кислотой и прибавляют каплю 5% водного раствора ацетата кальция. При ионе щавелевой кислоты выпадают кристаллы оксалата кальция в виде октаэдров, квадратов, а иногда крестов, а при сульфат-ионе кристаллы сульфата кальция в виде длинных игл, часто собранных в розетки (рис. 24); при сравнительно концентрированных растворах образуются пластинки в форме ромбов и двойники. При прибавлении к препарату капли 10% соляной кислоты оксалат кальция растворяется, а сульфат кальция нет.

4. Обнаружение иона лимонной кислоты. Каплю исследуемой жидкости помещают на предметное стекло, затем к ней прибавляют каплю 1/10 н. раствора перманганата калия, подкисленного серной или уксусной кислотой. Смесь слабо нагревают и по остывании к ней прибавляют раствор едкой щелочи до щелочной реакции и раствор йода в йодиде калия до слабо-желтого окрашивания. В присутствии лимонной кислоты ощущается запах йодоформа и выделяется осадок, в котором при микроскопическом исследовании наблюдаются желтые кристаллы в виде шестиугольников и звездочек (рис. 25).

5. Обнаружение иона винной кислоты. Каплю вытяжки помещают на предметное стекло; в случае кислой или щелочной реакции ее усредняют: при кислоте — едким натром, а при щелочи — соляной кислотой. Затем прибавляют каплю 1% раствора ацетата калия. При винной кислоте выпадают кристаллы в виде крупных призм и пластинок. Появление кристаллов ускоряется трением стеклянной палочкой и прибавлением спирта.

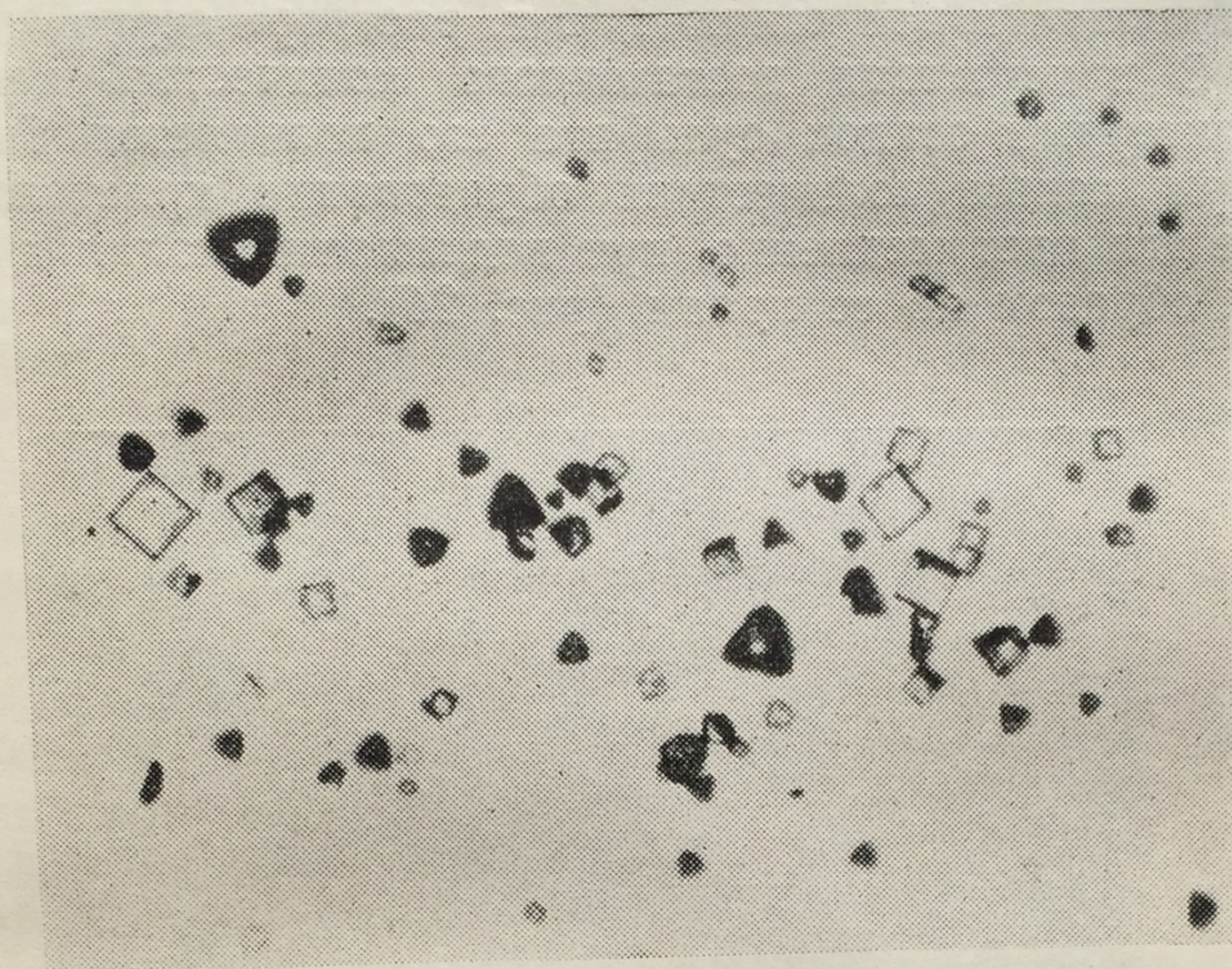


Рис. 23. Кристаллы хлорида серебра

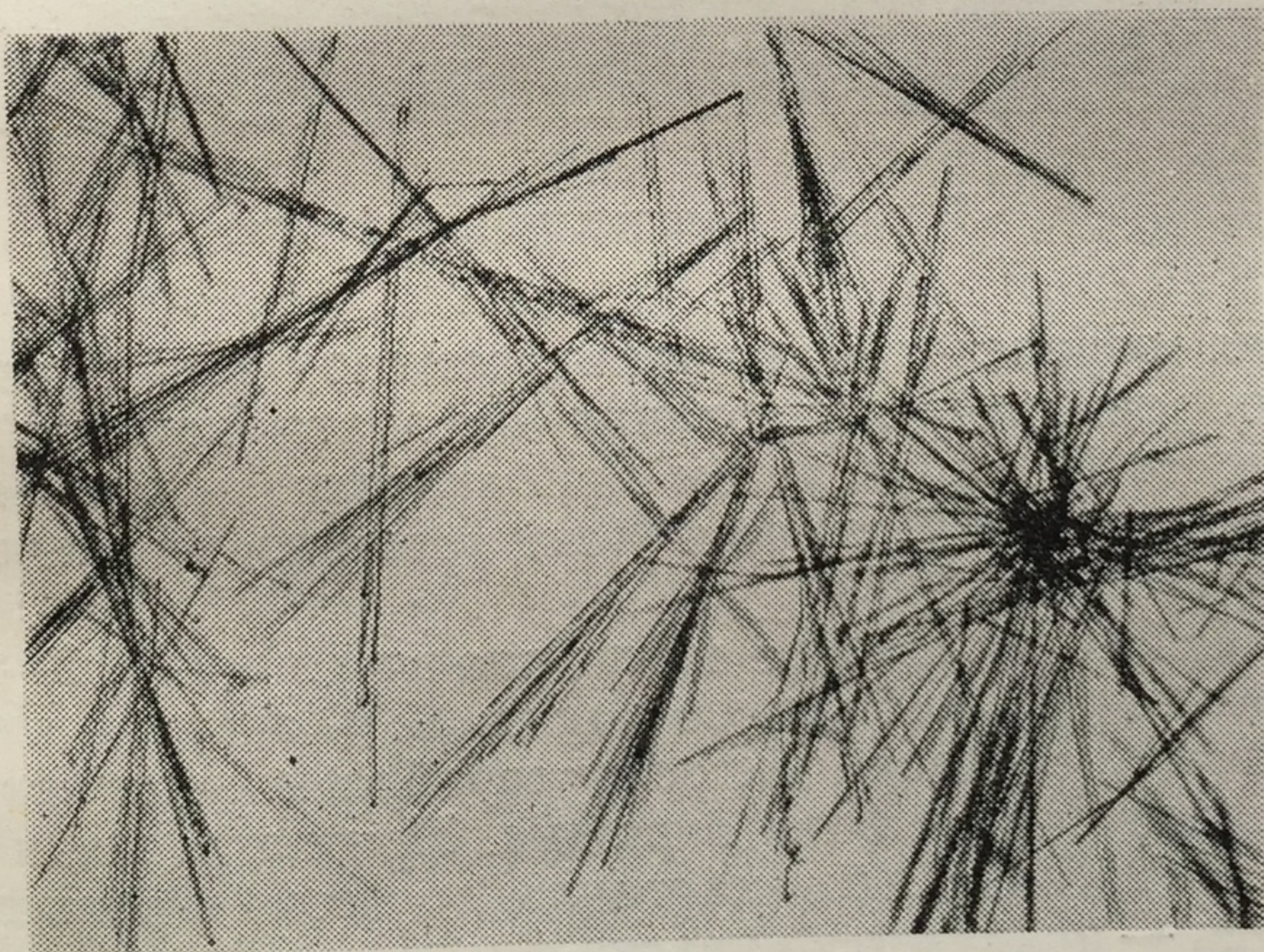


Рис. 24. Кристаллы сульфата кальция.

6. Обнаружение иона кальция. Каплю исследуемой вытяжки помещают на предметное стекло, прибавляют к ней каплю 1/10 н. раствора серной кислоты. В присутствии достаточного количества кальция характерный осадок сульфата его появляется быстро, а при малых количествах образование кристаллов в виде игл идет медленно, при подсыхании капли и главным образом по ее краям (рис. 24).

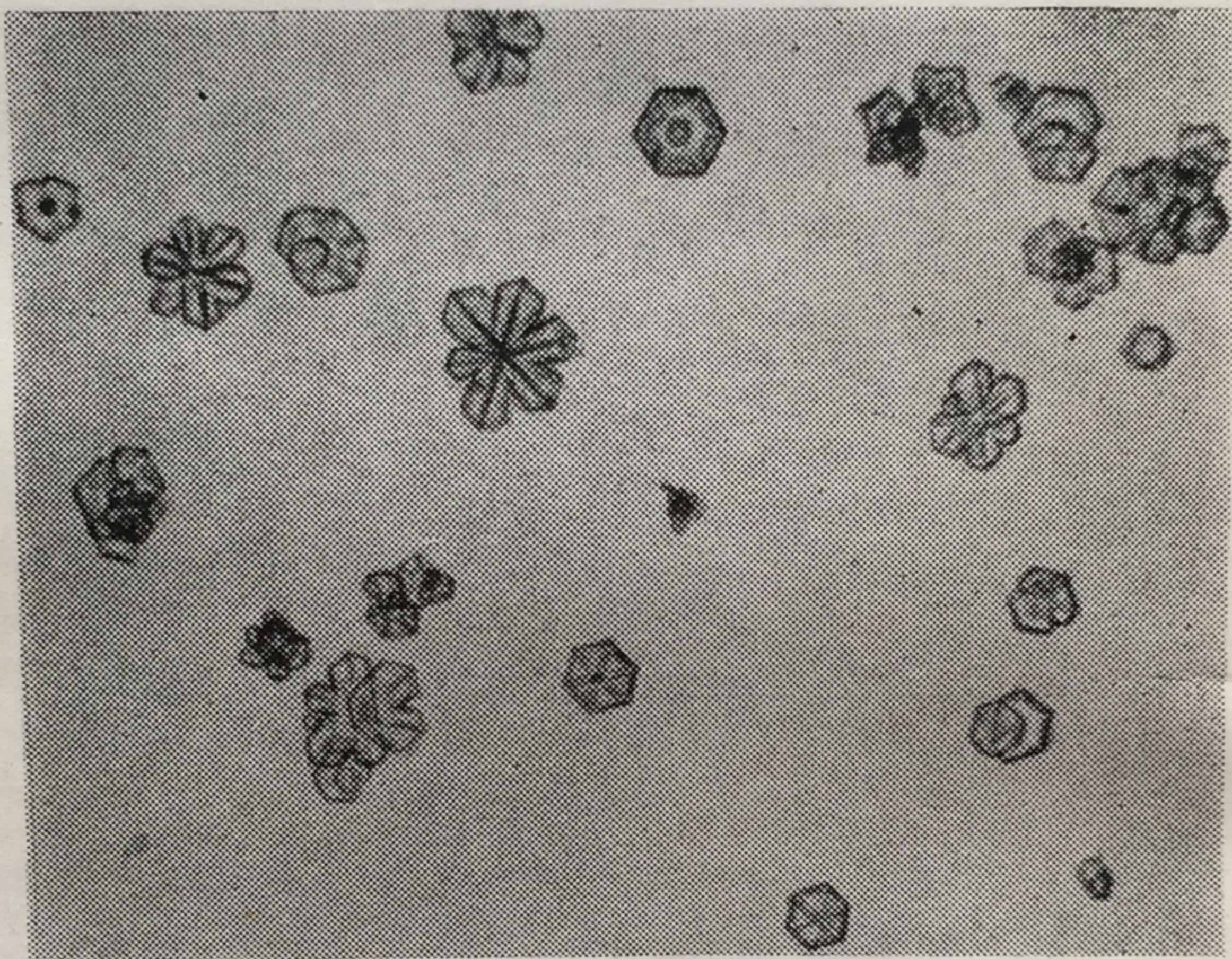


Рис. 25. Кристаллы йодоформа.

Для определения кальция можно воспользоваться также реакцией образования оксалата кальция в уксуснокислой среде путем прибавления к исследуемой капле щавелевой кислоты (см. реакцию на щавелевую кислоту).

7. Обнаружение иона марганца. К 2—3 каплям вытяжки прибавляют каплю 25% азотной кислоты, каплю 1% раствора нитрата серебра и несколько кристалликов персульфата аммония. При нагревании смеси происходит окисление марганца до семивалентного состояния — появляется красно-фиолетовое окрашивание.

Лучшие результаты получают при сжигании соскоба (с документа), который затем исследуют так же, как и остаток после озоления внутренних органов. Зола рас-

творяют в нескольких каплях концентрированной соляной кислоты, прибавляют 2—3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают до появления тяжелых паров.

Остаток разбавляют водой, прибавляют несколько капель 1% раствора нитрата серебра и несколько кристалликов персульфата аммония. Смесь осторожно нагревают. В присутствии марганца появляется малиново-красное окрашивание.

8. Обнаружение хлора¹. Каплю исследуемого раствора наносят на фильтровальную бумагу, пропитанную растворами крахмала и йодида калия, — в присутствии свободного хлора появляется синее окрашивание.

Несколько капель исследуемой жидкости помещают в микротигелек, который затем закрывают полоской фильтровальной бумаги, заранее пропитанной раствором флуоресцеина и бромида калия в щелочи, а затем просушенной. Тигелек с содержимым нагревают: в присутствии свободного хлора появляется фиолетово-розовое окрашивание.

Приготовление флуоресцеиновой бумаги: 0,1 г флуоресцеина и 0,5—0,8 г бромида калия растворяют в 100 мл 1% раствора едкой щелочи. Полученным раствором пропитывают полоски фильтровальной бумаги, которую сушат на воздухе.

Оценка результатов химического исследования. Положительные результаты реакции только на хлор (на свободный или на его анион или же на тот и другой) указывают на применение хлорной воды, жавелевой воды или же одного из представителей хлораминнов.

Положительные реакции на ионы кальция и хлора, а также на свободный хлор (что бывает редко) указывают на применение белильной извести.

Положительные реакции на марганец, а также на щавелевую и серную кислоты или же на их соли указывают на совместное их применение для удаления текста; положительные результаты на щавелевую, лимонную или виннокаменную кислоты — на их применение без комбинаций с другими веществами.

¹ Свободный хлор ввиду сильно выраженных окислительных свойств на бумаге долго не сохраняется.

§ 8 Выявление нечитаемых текстов

Выявление невидимого текста

Для выполнения невидимого текста преступные элементы, согласно данным зарубежной литературы¹, применяют молоко, слюну, мочу, фруктовые соки и многие другие вещества органического и неорганического происхождения.

Выявление такого текста производится различными способами, в зависимости от свойств веществ, при помощи которых он написан.

Процесс выявления невидимого текста начинается с тщательного визуального осмотра документа при различном освещении и под различными углами. В ряде случаев удастся обнаружить невидимые при беглом осмотре следы написанных штрихов, которые образовались в результате действия примененных веществ на бумагу. После визуального осмотра документ исследуют в ультрафиолетовых лучах, под действием которых выявляется текст, написанный флуоресцирующими веществами (слюна, моча, молоко), а также веществами, гасящими флуоресценцию бумаги.

При выявлении невидимого текста, прежде чем применять методы, связанные иногда с частичной порчей документов, необходимо сначала использовать методы физические и фотографические; в случае же неполучения при этом должных результатов исследуемый документ подвергается: 1) нагреванию, 2) окуливанию парами йода, 3) опылению порошками, 4) обработке слабыми растворами красителей, 5) обработке растворами ряда химических реактивов.

Метод нагревания заключается в проглаживании документа горячим утюгом. Проглаживание должно вестись быстро, без задержек, во избежание обугливания всей бумаги документа. Под влиянием термического воздействия участки нахождения штрихов невидимого текста в подавляющем большинстве случаев изменяют свой цвет быстрее, чем другие места документа, благодаря чему и происходит проявление текста (рис. 26).

¹ Baumer t G. Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. Zweiter Band. Braunschweig, 1906 (21).

Невидимый текст можно выявлять и при помощи паров йода следующим общедоступным способом: на дно ванночки помещают кристаллический йод, затем ванночку закрывают исследуемым документом, поверх которого помещают стекло. Дно ванночки осторожно нагревают, образующиеся при этом пары йода конденсируются на бумаге, что может вызвать выявление невидимого текста.

Выявление невидимого текста опылением порошками проводят путем нанесения на исследуемый материал при помощи кисточки какого-либо мелко измельченного порошка, например алюминия, называемого «аргенторатом», графита и др. Нанесенный порошок удаляют с документа осторожным постукиванием по его оборотной стороне. Порошок не удаляется с текста, выполненного клейкими веществами.

Положительной стороной этих методов является то, что нанесенные на документ посторонние вещества могут быть легко удалены — йод испаряется, а порошки смахиваются при помощи кисточек.

Метод обработки слабым водным раствором красителя основан на том, что бумага в большинстве случаев более интенсивно окрашивается в местах нахождения штрихов невидимого текста. В качестве веществ для выявления невидимого текста Баумерт считает возможным использовать многие из них.

Практически же для этих целей достаточным будет применение только раствора метилового фиолетового

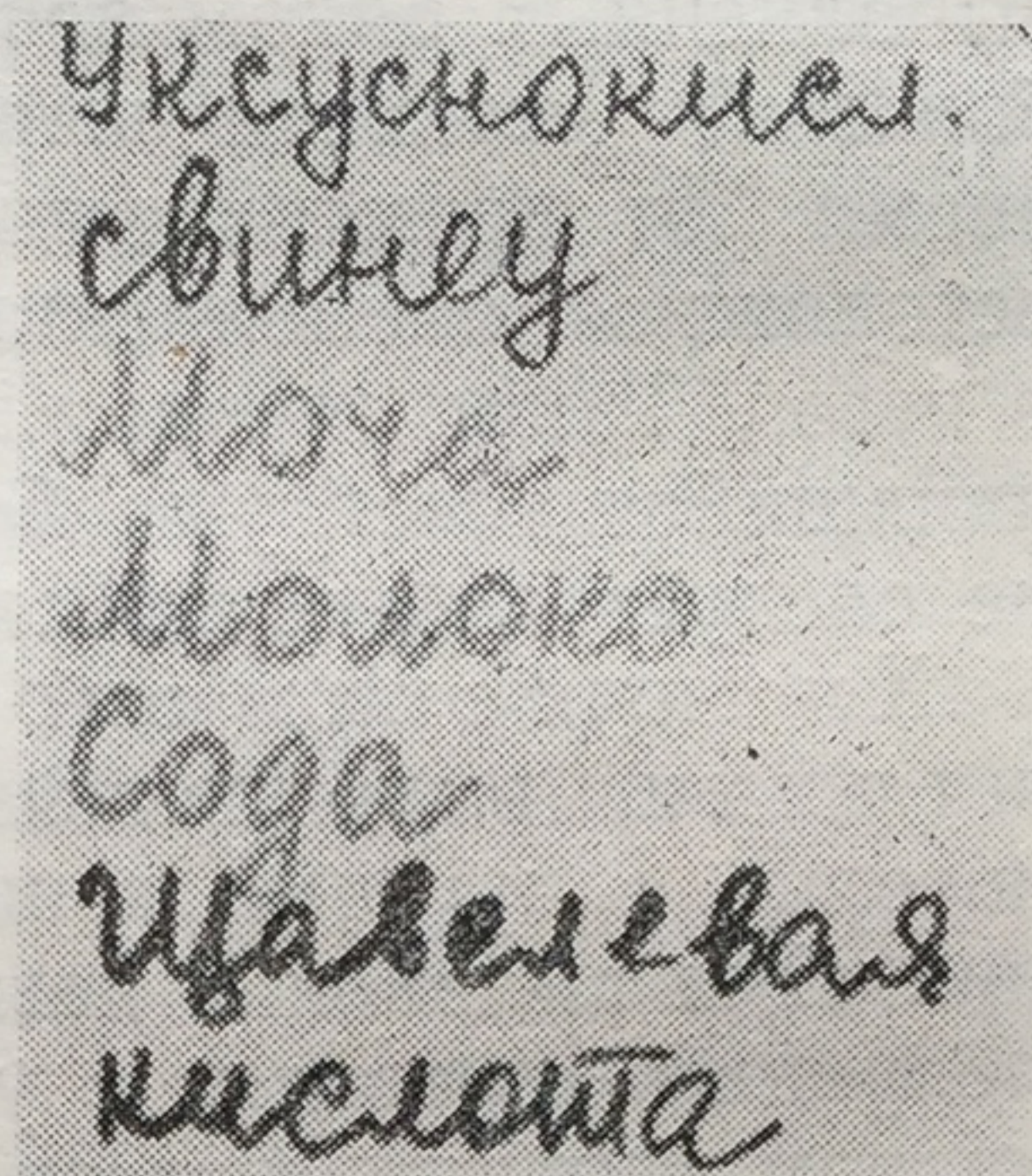


Рис. 26. Невидимый текст, выявленный термическим способом.

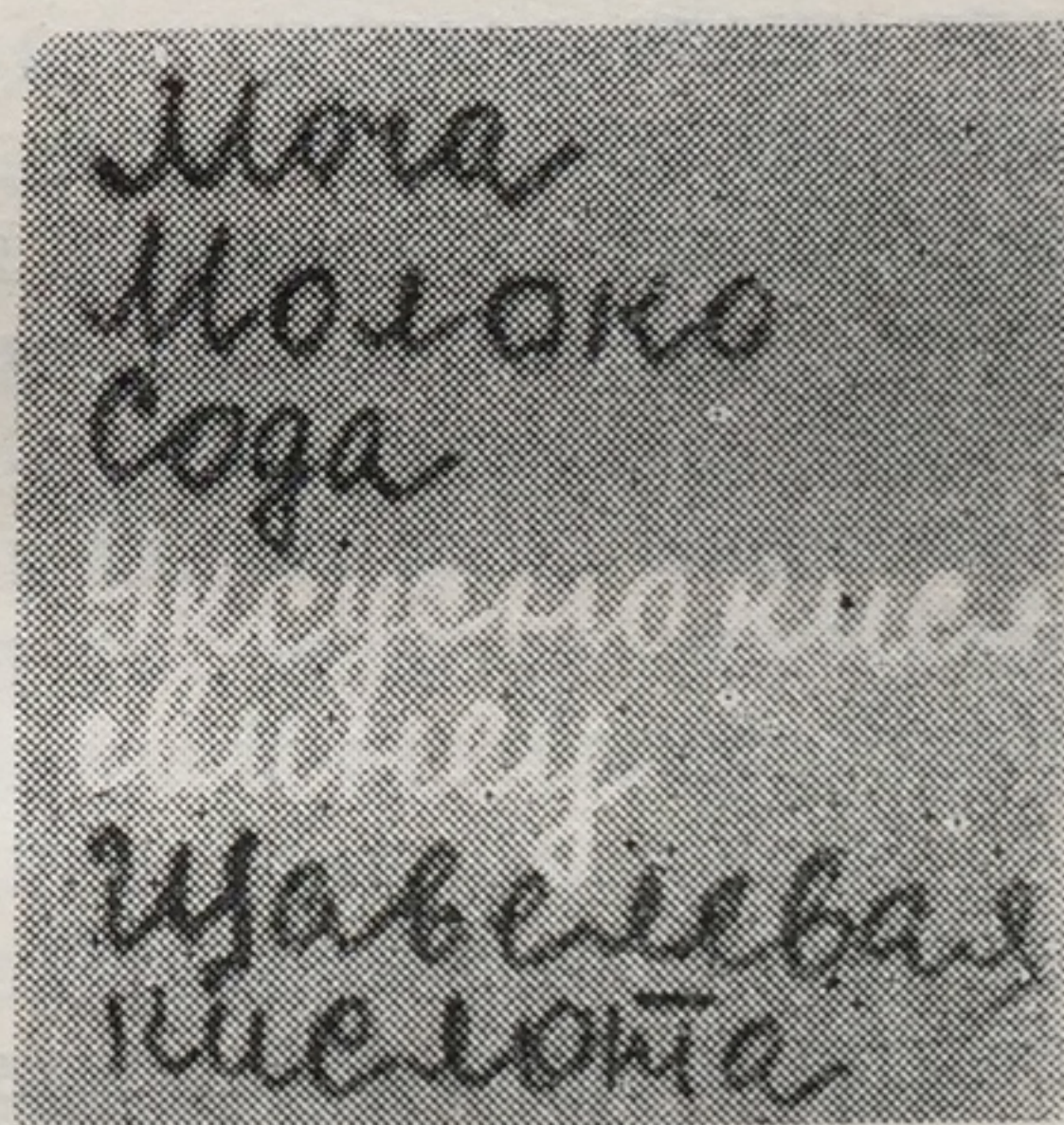


Рис. 27. Невидимый текст, выявленный путем обработки его красителем (метилловым фиолетовым).

или приготовленных из него фиолетовых чернил, предварительно разбавленных водой. Для выявления текста исследуемый материал помещают в ванночку с раствором красителя, при этом происходит появление штрихов, выполненных рядом веществ (рис. 27). Для получения большей четкости выявляющихся штрихов документ время от времени вынимают из раствора красителя, осторожно прополаскивают водой и вновь помещают в него. Такие операции повторяют до тех пор, пока появившийся текст уже больше не усиливается, при этом не следует допускать его побледнения.

Химическим способом выявляются лишь штрихи, выполненные определенными веществами, которые с другими веществами дают цветные соединения. Для выявления невидимого текста по исследуемому документу проводят с угла на угол линии слабым раствором хлорида железа, роданида калия или аммония, танина, желтой кровяной соли, сульфидов натрия или аммония, нашатырного спирта и др.

Наличие скрытого текста устанавливается по появлению соответствующего окрашивания от действий того или иного реактива на участке соприкосновения его с невидимыми штрихами. Для выявления всего текста документ обрабатывается раствором того реактива, с которым появилось указанное окрашивание. Обработка растворами сульфидов и нашатырного спирта может быть заменена окуриванием парами сероводорода и аммиака, при этом происходит выявление всего текста, выполненного соответствующими веществами.

В случаях нанесения штрихов невидимого текста слюной на бумагу, содержащую крахмал, выявление скрытого текста может быть проведено обработкой документа раствором йода в йодиде калия. Бумага при действии йода примет синее окрашивание; участки же, где находится текст, останутся без изменения ввиду того, что в этих местах крахмал под влиянием фермента слюны разложился.

Выявление выцветших, вытравленных и вытертых текстов

Химические способы восстановления выцветших и удаленных текстов в большинстве случаев должных результатов не дают, значительно лучшие результаты получают при применении физических методов.

Восстановление химическим способом выцветшего или механически удаленного текста можно произвести по находящимся в нем остаткам железа и хлоридов, а также путем усиления потерявших свой цвет органических красителей.

Железо, как уже отмечено, является составной частью железо-галловых чернил, некоторых кампешевых чернил, а кроме того, может попасть в штрихи при их выполнении стальным пером.

Выявление железа производят путем обработки исследуемого материала газообразным сернистым аммонием или растворами танина, роданида калия (аммония) и железисто-синеродистого калия (желтой кровяной соли).

Для выявления текста по остаткам железа раствор сернистого аммония помещают в ванночку соответствующего размера, которую прикрывают исследуемым материалом, а затем стеклом. Выделяющийся из раствора сернистый аммоний, вступая в соединение с железом, образует сульфид железа (черного цвета), благодаря чему и происходит восстановление текста.

Заподозренные участки документа смачивают при помощи кисточки одним из указанных растворов, в результате происходящих реакций железа с этими растворами появляется черное окрашивание (таннат железа), красное (роданид железа) или синее (берлинская лазурь).

Выявление текста по хлоридам проводят теми же способами, что описаны при обнаружении их в бумаге (стр. 41).

Усиление окраски штрихов анилиновых чернил («метилфиолетовых») иногда происходит при обработке их газообразным аммиаком, а окраска штрихов шампешевых чернил при действии на них раствора хромпика.

Выявление залитого текста

Выявление химическим способом текста, залитого цветной жидкостью (чернилами), возможно произвести в тех случаях, когда при действии какого-либо реактива выявляемые штрихи в цвете существенно не изменяются, а краситель покрывающей их жидкости или обесцвечи-

вается, или изменяет свой цвет таким образом, что находящийся под ним текст становится читаемым.

При решении вопроса о возможности восстановления залитых текстов и при подборе для этого соответствующего реактива следует руководствоваться данными, приводимыми в табл. 3—6 по исследованию чернильных штрихов. Пробные реакции на краситель, покрывающий текст, необходимо проводить на тех участках, где этого текста не имеется.

ЛИТЕРАТУРА

- Алимарин И. П., Архангельская В. М. Качественный полумикроанализ. Госхимиздат. М.—Л., 1949.
- Барденштейн С. Б. Криминалистическое исследование чернил в штрихах при судебной экспертизе документов. Вопросы советской криминалистики. Госюриздат. М., 1951.
- Барденштейн С. Б. Хроматографический метод анализа чернил и чернильных штрихов. Практика криминалистической экспертизы. Сборники 1—2. М., 1961.
- Брыскин Г. И. Производство чернил. КОИЗ. М.—Л., 1936.
- Выборнова А. А. Криминалистическое исследование некоторых вещественных доказательств. Советская криминалистика на службе следствия. В. 5. М., 1953.
- Выборнова А. А. Судебнохимическое исследование вещественных доказательств. Госюриздат. М., 1955.
- Геерман П. Текстильно-химические исследования. Госхимтехиздат. М.—Л., 1933.
- Городецкий Я. И. К вопросу об установлении давности текста в криминалистической практике. Криминалистика и судебная экспертиза. В. 3. Харьковское книжно-газетное издательство. 1950.
- Гусев А. А. и Попов А. М. Дифференциация красителей чернил диффузно-копировальным методом. Практика криминалистической экспертизы. Сб. 1—2. М., 1961.
- Зюскин Н. М. Идентификация чернил, состоящих из смеси красителей. Практика криминалистической экспертизы. Сб. 1—2. М., 1961.
- Коренман И. М. Микрористаллоскопия. Госхимиздат. М., 1955.
- Николайчик В. М. Электронно-микроскопическая дифференциация красителей чернильных штрихов при криминалистическом исследовании документов. Советская криминалистика на службе следствия. В. 13. М., 1959.
- Поверенный А. И. Товароведение школьно-письменных принадлежностей. Госторгиздат. М., 1948.
- Файгель Ф. Капельный анализ. Госхимтехиздат. М.—Л., 1933.
- Шкитин В. П. Микрометод анализа азокрасителей. Журнал аналитической химии. Т. II, в. 4, 1947.
- Положение о войсковом хозяйстве Вооруженных Сил СССР. Приготовление краски для клеймения текстильных и кожаных изделий. М., 1957.

- Справочник. Химические товары. Госхимиздат. М.—Л., 1954.
- Baumert G. Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. Zweiter Band. Braunschweig, 1906.
- Hess N. Ein neues verfahren Identität und Alte von Tintenschriften festzustellen. 2-te Mittheilung Archiv für Kriminologie, 1935, 96, 1/2.
- Hess N. Its das Chlorid und sulfatbild eine zuverlässige Unterlage für die Altersbestimmung von Tintenschriften DZ f. Ger. Medizin, 1937, 28, 1—3, 269—287.
- Künkele F. Tinten und Tintenschrift Handwörterbuch der gerichtlichen Medizin und naturwissenschaftlichen Kriminalistik. Berlin, 1940.
- Künkele F. Bleistifte und Farbstifte. Handwörterbuch der gerichtlichen Medizin und naturwissenschaftlichen Kriminalistik. Berlin, 1940.
- Martin E. Chromatographic Micro-Analysis of dried Ink. International Criminal Police Review. Paris October, 1954, 81.

Глава III

СУДЕБНОХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА КЛЕЯ

§ 1. Криминалистическое значение экспертизы клея и вопросы, разрешаемые ею

Химическая экспертиза клеящих веществ может назначаться по различным делам и бывает связана с разрешением различных вопросов, к числу которых относятся следующие:

1. Выявление авторов анонимных писем и изобличение лиц, занимающихся расклеиванием записок, листовок и т. п. Для этого подвергают сравнительному исследованию клей на указанных вещественных доказательствах и образцы клея подозреваемых.

2. Установление факта вскрытия с последующим заклеиванием писем, пакетов и т. п. с целью хищения их содержимого или же с целью ознакомления с находящимися в них документами. Это может быть разрешено исследованием клея на клапане конверта (пакета) и клея на других его местах.

3. Установление использования погашенных марок, главным образом гербовых, путем обнаружения на них клеящих веществ, не применяемых при изготовлении этих марок.

4. Установление переклейки фотокарточек на документах при их подделке и этикеток на товарах с целью фальсификации последних. При разрешении этого вопроса определяют вид клея и его однородность.

5. Определение сходства клеевых веществ на представленных материалах или же с представленными образцами.

В связи с приведенными обстоятельствами, по которым требуется исследование клея, на разрешение судебной химической экспертизы могут быть поставлены следующие вопросы.

а) К какому виду относится клей на представленном вещественном доказательстве.

б) Сходен ли клей на вещественном доказательстве с образцами клея, отобранными у подозреваемых.

в) Однородным ли является клей, находящийся на представленных объектах.

§ 2. Классификация клеящих веществ и характеристика некоторых из них

Клеящие вещества по своему происхождению, составу и назначению бывают самыми разнообразными; их можно разделить на следующие группы:

I. Клеи растительного происхождения.

1. Крахмальные (из крахмалов, из декстринов и из муки).

2. Растительные камеди и смолы (гуммиарабик, канифоль).

3. Каучуковые клеи.

4. Клеи из растительных отходов (пектиновый и др.).

II. Клеи животного происхождения.

1. Глютиновые клеи (костный, мездровый и рыбный) (см. стр. 124).

2. Казеиновые.

3. Альбуминовые.

III. Минеральный клей.

IV. Искусственные органические клеи.

1. Клей из растворов нитроцеллюлозы.

2. Клей из искусственных смол — из органического стекла (плексигласа), из фенольно-формальдегидных и алюидных смол.

Предметом химико-криминалистического исследования является главным образом так называемый канцелярский клей, клей для прикрепления различных этикеток, фотоклей и т. д. С указанной целью применяют в основном клей крахмальный, мучной, декстриновый, казеиновый, глютиновый, нитроцеллюлозный и силикатный (жидкое стекло). Иногда встречается резиновый клей и клей из отмеченных выше синтетических смол.

Клеи растительного происхождения

Крахмальный клей и клей из муки. Для его приготовления применяют необработанный и химически обработанный крахмал (модифицированный и растворимый), а также муку, преимущественно ржаную или пшеничную.

Каждый вид крахмала имеет характерной формы зерна, что и используется при сравнительном исследовании приготовленного из него клея, а также клея из муки.

Зерна картофельного крахмала имеют неодинаковый размер, яйцеобразную форму, напоминающую раковину, и ясно выраженную эксцентрическую слоистость; ядро их обычно располагается у заостренного конца (рис. 28).

Крахмальные зерна маиса (кукурузы) имеют угловатую форму и отчетливо видимые ядерные полости — трещины (рис. 29). Крахмальные зерна ржи и пшеницы сходны между собой. Они круглой формы, различны по размеру и имеют слоистость, более отчетливо выраженную по краям (но не всегда), а также трещины (у ржи звездообразные) (рис. 30, 31).

Для клея из муки характерным является наличие в нем отрубистых частиц (наружных слоев хлебных зерен) (рис. 32) и зерновых волосков, которые у раз-

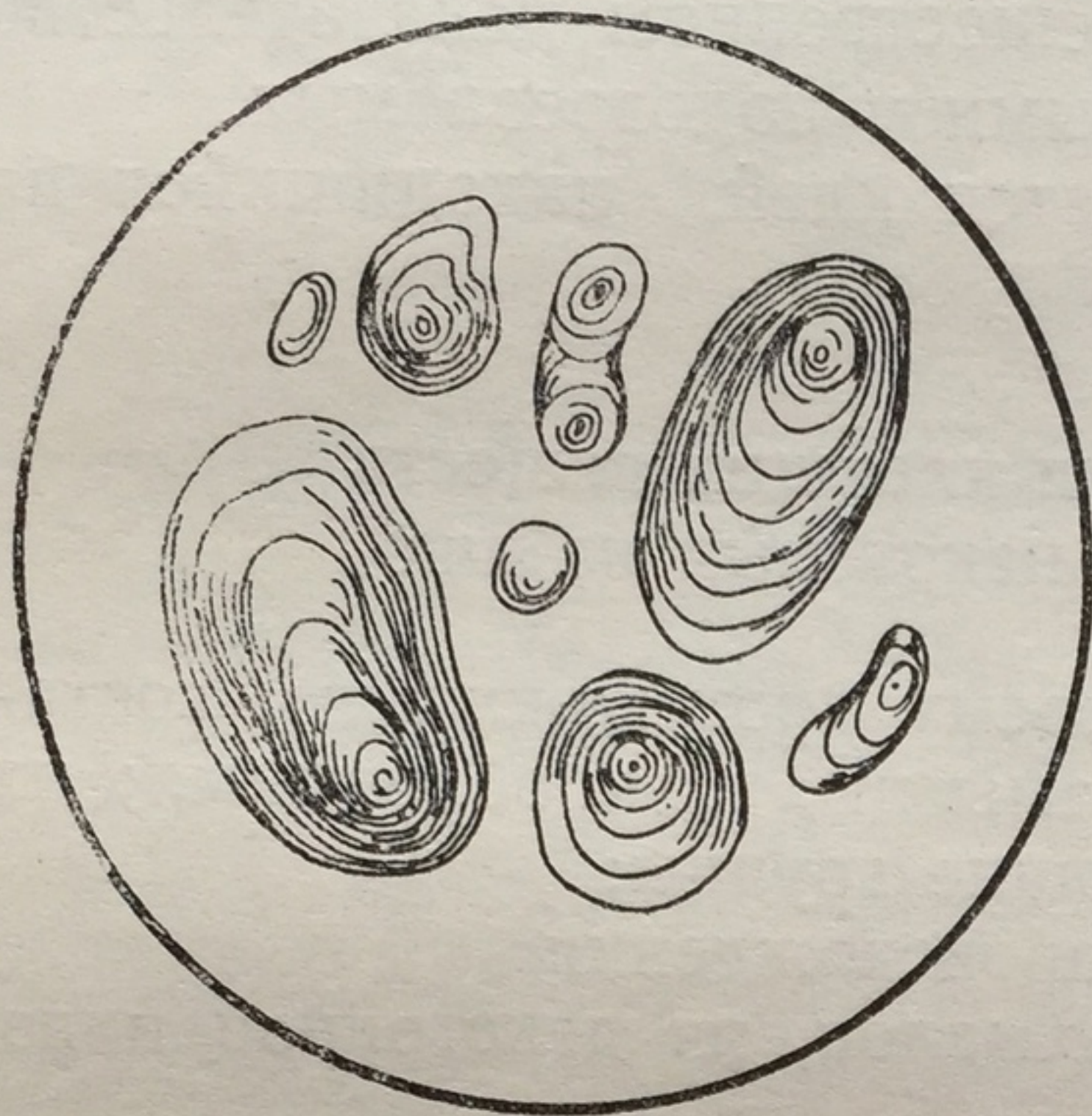


Рис. 28. Зерна картофельного крахмала.

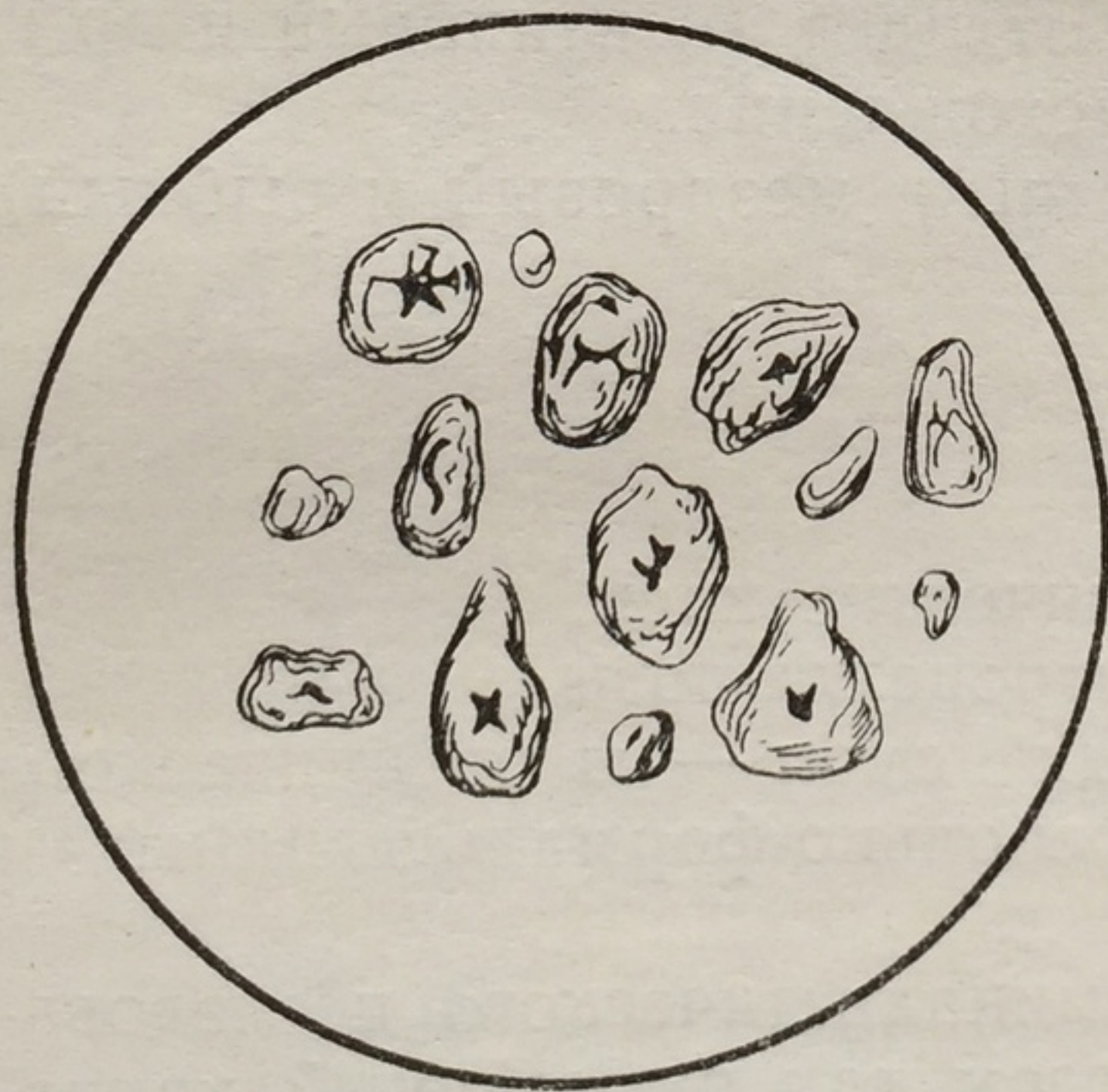


Рис. 29. Зерна маисового крахмала.

личных хлебных растений имеют неодинаковый вид; этих элементов в клее из крахмала не имеется.

Низкая растворимость необработанного крахмала в воде (около 8%) не позволяет получать из него клей нужного качества.

Для повышения растворимости крахмала его подвергают обработке окислителями, в результате чего получают так называемый модифицированный крахмал, растворимость которого в воде значительно выше необработанного.

Клей из обработанного крахмала обладает более высокой клеящей способностью и является более стабильным.

Для изготовления клея применяют и растворимый крахмал, получаемый путем обработки нерастворимой его формы хлоридом магния. Этот крахмал, так же как и декстрин, растворим при небольшом нагревании.

В крахмальный клей могут прибавляться и другие вещества (табл. 9).

Декстриновый клей готовят из декстрина, получаемого в производственном масштабе, преимущественно из картофельного или маисового крахмала путем нагревания его с предварительной обработкой кислотами (азотной или соляной) или же только при помощи одного нагревания. Декстрины бывают различных сор-

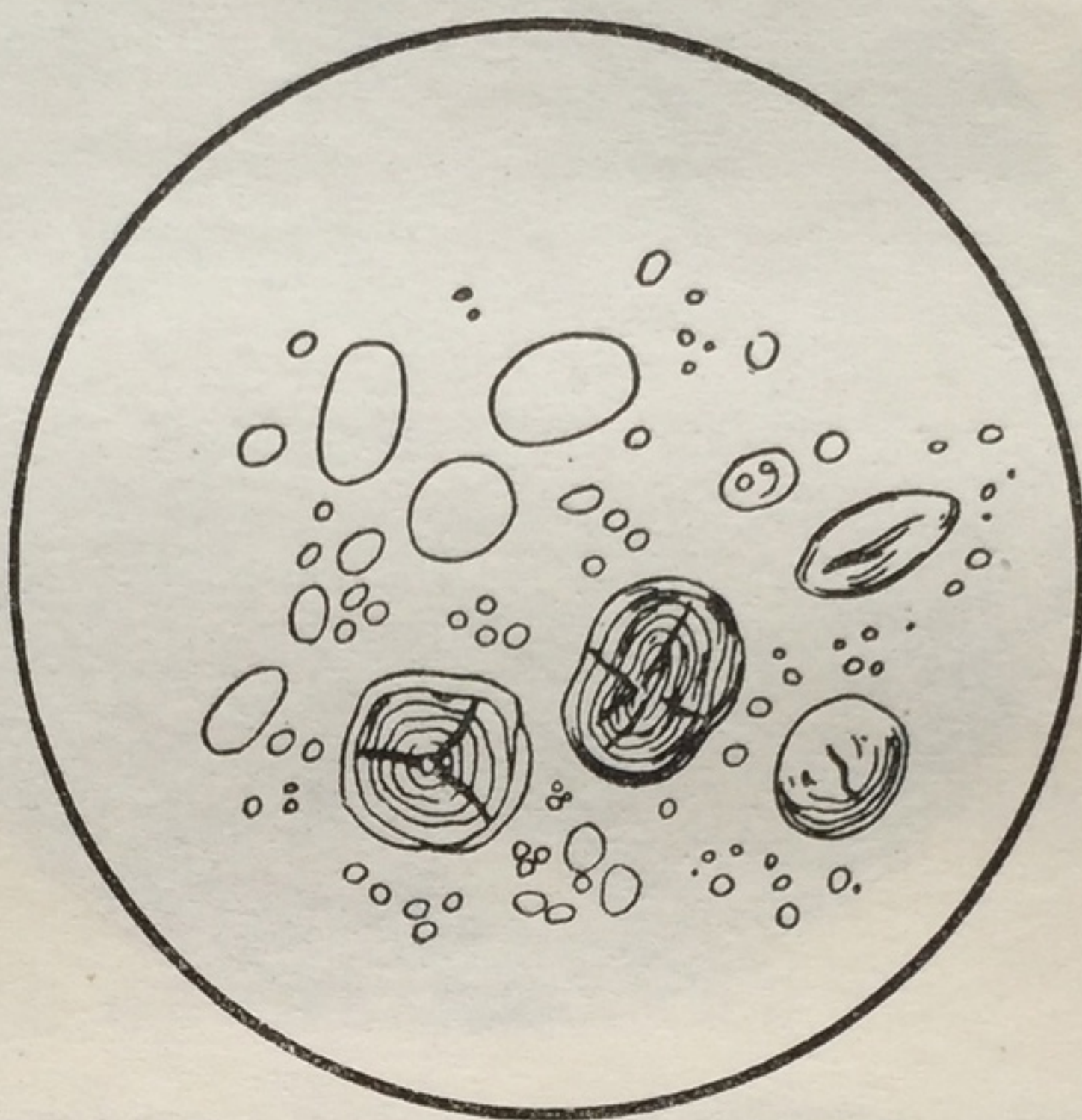


Рис. 30. Зерна ржаного крахмала.

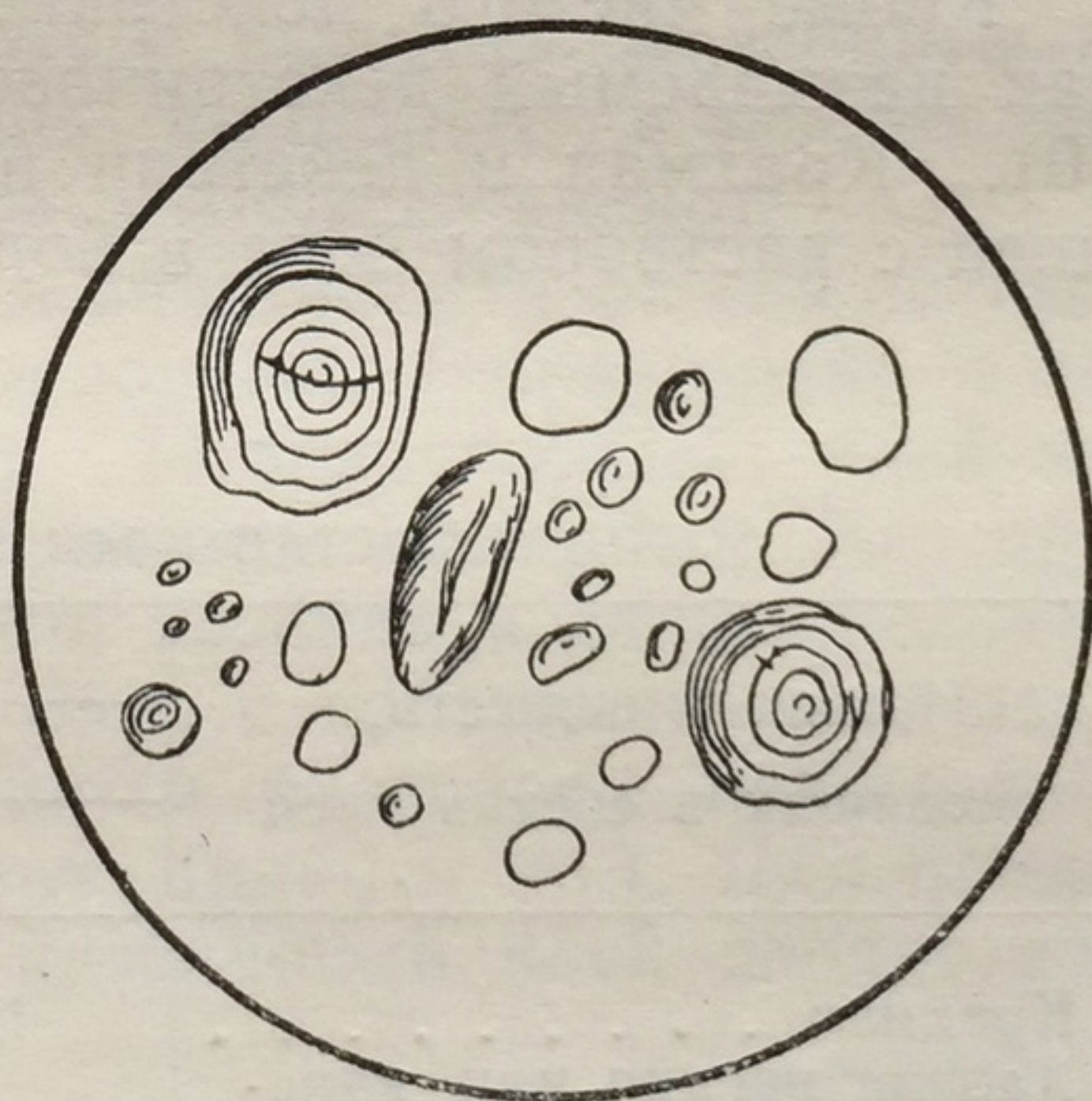


Рис. 31. Зерна пшеничного крахмала.

тов и марок. Так, известны белый, палевый и желтый декстрины. Декстрины растворимы в холодной воде и дают растворы высокой концентрации (40—50%). Недостатком декстринового клея является меньшая его клеящая сила, чем сила клея крахмального. При высыхании его образуется хрупкая пленка. Появление такой пленки устраняется прибавлением к клею глицерина.



Рис. 32. Оболочка плода пшеницы.

Совершенно чистый декстрин, имеющий вид стекловидных кусков, называется кристаллической камедью и применяется как суррогат гуммирабика.

Кроме чистого декстринового клея, применяют и так называемый декстриново-крахмальный клей (табл. 10). Крахмал и декстрин в клее обнаруживают реакцией с раствором йода в йодиде калия.

Таблица 9

Состав клея из крахмала

Название веществ, входящих в состав клея	Количество веществ		
	рецепт		
	1	2	3
Крахмал	12,0	10,0	8,0—10,0
Хлорид магния или кальция 25%	1 мл	—	—
Едкий натр 10%	0,12 мл	—	—
Бетанафтол 20%	0,1—0,2 мл	—	—
Бура	—	0,05	—
Хлорид магния 25%	—	—	1 мл
Вода	86,7 мл	89,95 мл	91—89 мл

Таблица 10

Состав декстринового и декстриново-крахмального клея

Название веществ, входящих в состав клея	Количество веществ				
	рецепт				
	1	2	3	4	5
Декстрин	30,0—40,0	53,0	30,0	41,0	1,0
Крахмал картофель- ный	—	—	—	—	7,0
Бура	3,0—4,0	1,6	3,0	—	—
Едкий натр	—	—	0,15	—	—
Квасцы алюминиевые	—	—	—	1,8	—
Хлорид кальция	—	0,8	—	—	—
Хлорид магния 25%	—	—	—	—	1 мл
Каолин	—	—	3,0	—	—
Глицерин	0,3—0,5	—	0,4	—	—
Фенол	—	—	—	0,2	—
Вода	66,7—55,5 мл	44,6 мл	63,45 мл	57 мл	91 мл

Клеи животного происхождения

Казеиновый клей изготавливают из казеина, который получают из снятого молока при обработке его уксусной кислотой. Казеин представляет собой белый порошок, нерастворимый в воде, растворимый с образованием солей (казеинатов) в щелочах. Казеинаты не свертываются при кипячении, выпадают в осадок при подкислении и растворяются в избытке кислот.

Казеиновый клей в зависимости от его состава бывает двух видов: неводоупорный (обратимый) и водоупорный (необратимый). Неводоупорный клей является в основном канцелярским и малярным. Его готовят путем растворения казеина в едких щелочах, нашатырном спирте или в буре с добавлением по некоторым рецептам к полученным растворам какого-либо антисептика (фенол, сульфат цинка и др.). Для придания большей стойкости в казеиновый клей вводят еще и канифоль (табл. 11).

Водоупорный казеиновый клей, предназначенный в основном для склеивания фанеры и древесины, получают при взаимодействии казеина и извести, в результате чего образуется быстро затвердевающий казеинат кальция. Для того чтобы замедлить процесс образования казеина кальция и этим продлить жизнеспособность

Таблица 11

Состав казеинового и казеиново-канифольного клея

Название веществ, входящих в состав клея	Количество веществ							
	рецепт							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Казеин	20	30	30	50	30	12,5	19	19
Бура	3	—	2	7,5	—	—	—	—
Аммиак 10%	—	25	13	—	27	0,5	—	1,7
Жидкое стекло	—	10	—	—	15	5	—	—
Едкий натр	—	—	—	—	—	1,8	1,72	—
Канифоль	—	—	—	—	—	4,5	5	5
Глицерин	2	—	—	—	—	—	—	—
Спирт денатурированный	—	—	10	—	—	—	—	—
Раствор хлорида магния (удельный вес 1,23) . . .	—	—	—	—	4	—	—	—
Вода	75	100	100	250	До ¹	75,7	74,28	79,3

¹ Желаемой консистенции.

клея, в него вводят еще щелочь или хорошо растворимые натриевые соли. Из таких солей применяют, например, фторид натрия, который, реагируя с известью, дает едкий натр. Казеин с едким натром образует соответствующий казеинат, благодаря чему замедляется застывание клея (образование казеината кальция).

Наряду с фторидом натрия при получении водоупорных казеиновых клеев применяют и медный купорос, который повышает их жизнеспособность и водоупорность. Водоупорный казеиновый клей бывает жидко-смешивающимся и сухим. В состав такого клея, кроме казеина и извести, могут входить жидкое стекло, едкий натр, бура, сода кальцинированная, мука костная, фторид натрия и соли меди.

Глютиновый клей. К группе глютиновых клеев относятся мездровый, костный и рыбный клеи. Мездровый клей добывают из мездры (подкожной ткани с внутренней поверхности шкур животных), из сухожилий, хрящей и других отходов мясокомбината; костный клей получают из костей животных путем их вываривания, а рыбный клей — из шкур, костей, плавательных пузырей, голов, чешуй рыб и других отходов рыбоперерабатывающей промышленности.

Клеящие свойства глютиновых клеев обуславливаются наличием в сырье, из которого их получают, белкового вещества коллагена, который при нагревании переходит в глютин, растворимый в кислотах и щелочах. Кожный и мездровый клеи, как правило, имеют нейтральную реакцию, а костный слабокислую.

Из костного клея изготавливают канцелярский клей «синдетикон», который содержит в своем составе не ниже 40% костного клея и нитробензол в качестве отдушки. Кроме чистого костного клея, применяют и комбинированный клей, содержащий еще крахмал или декстрин (табл. 12). Столярный клей является костным или мездровым клеем.

Таблица 12

Состав глютинового и комбинированного глютинового клея

Название веществ, входящих в состав клея	Количество веществ		
	рецепт		
	1	2	3
Клей костный или мездровый	50—60	—	—
Сахар	9—12	—	—
Известь	2,8—3	—	—
Уксусная или соляная кислота	0,2—0,4	—	—
Костный клей	—	30	15
Декстрин	—	70	—
Крахмал растворимый	—	—	25
Глицерин	—	—	7
Вода	50—60	100	53

Желатина представляет собой чистый глютин.

Наличие казеина и глютина в клее устанавливают с помощью биуретовой реакции.

Силикатный клей состоит в основном из калиевых и натриевых солей кремневой кислоты.

Клей из органического стекла, являющегося метиловым эфиром метакриловой кислоты, представляет собой раствор этого вещества в дихлорэтаноле. Его применяют иногда для склеивания разъединенных частей отливок с находящимся на них текстом с целью скрещения последнего.

Клей из фенольно-формальдегидной смолы, называемый клеем БФ, представляет собой раствор этой смолы в винном спирте и содержит в своем составе свободную карболовую кислоту. Алкидный клей является раствором алкидно-фталевой смолы в органическом растворителе.

§ 3. Исследование клеящих веществ

Установление происхождения клея

С объекта, с тех его участков, где имеется клеящее вещество, производят соскобы, которые затем и исследуют.

Химическому исследованию клея (в виде засохшей пленки) должны предшествовать пробы на растворимость и на горение.

Обычно встречающиеся в криминалистической практике клеи растворимы в воде (лучше в горячей). Нерастворимыми являются клеи из резины, нитроклетчатки и из искусственных смол.

Ориентировочные указания на происхождение клея дает проба на горение: животный клей при этом издает запах жженого рога; растительный — жженой бумаги (кислый); клей БФ — карболовой кислоты, а при горении резинового клея образуется специфический для него запах горячей резины. Частицы силикатного клея при нагревании на пламени вспениваются, образуя белые «стеклянные» пузырьки, сохраняющие свою форму при остывании.

Химическое исследование нерастворимого в воде клея

Нерастворимые в воде клеи подвергают исследованию в виде соскобов, произведенных с объекта. В случае же невозможности получить чистые соскобы клей извлекают из исследуемого материала соответствующими растворителями. Клей БФ растворяется в этиловом спирте, хлороформе и ацетоне; клей из нитроцеллюлозы — в ацетоне и бензоле; клей из алкидной смолы — в хлороформе, дихлорэтаноле, бензоле и толуоле; клей из органического стекла — в дихлорэтаноле. Полученные растворы выпаривают досуха и с остатками проводят реакции.

Установление наличия нитроцеллюлозного клея. Несколько частичек исследуемого вещества (в случае соскобов), предварительно промытых дистиллированной водой, помещают в свежеприготовленный раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте. Появление синего окрашивания, медленно исходящего от частичек, и отсутствие такого же окрашивания промывных вод с указанным реактивом указывает на нитроцеллюлозный клей.

В дополнение к реакции с дифениламином проводят пробу на вспышку по методике, приведенной на стр. 150 (проба на бездымный порох).

Установление наличия клея БФ. Для проведения реакции на этот клей целесообразно предварительно его извлечь винным спиртом. Полученную спиртовую вытяжку затем отфильтровывают, выпаривают досуха, а на остаток действуют концентрированной серной кислотой. При наличии фенольно-формальдегидной смолы (составной части клея БФ) появляется малиново-красное окрашивание (продукт взаимодействия карболовой кислоты и формальдегида, образовавшихся при действии серной кислоты на смолу).

Установление наличия клея из алкидной смолы. Сухой остаток алкидного клея или кусочек пленки его нагревают в пробирке с несколькими кристаллами резорцина и несколькими каплями концентрированной серной кислоты. Полученный сплав растворяют в 10 мл воды, подщелачивают едкой щелочью и разбавляют водой. При клее, содержащем алкидно-фталевую смолу, наблюдается за счет образовавшегося при указанной реакции флуоресцеина зеленая флуоресценция.

Открытие клея из органического стекла проводится по растворимости его в дихлорэтано, а резинового — по запаху при его горении.

Химическое исследование клея, растворимого в воде

Полученную водную вытяжку из исследуемого материала отделяют фильтрованием от нерастворимых частичек, а затем с ней проводят следующие реакции:

а) К части водной вытяжки в случае ее щелочной реакции подкисленной соляной кислотой прибавляют

каплю разбавленного раствора йода. Появление синего окрашивания указывает на наличие крахмального клея, а фиолетового, переходящего в красное окрашивание, ярко-красного или желтовато-красного, — на наличие декстринового клея.

б) К другой части водной вытяжки прибавляют 4—5 капель 1% раствора едкой щелочи и 2—3 капли 1% раствора сульфата меди (биуретовая реакция). Появление фиолетового окрашивания указывает на наличие клея, содержащего белок, — глютиновый и казеиновый клеи.

Примечание. Положительные реакции с йодом (на крахмал и декстрин) и с сернокислой медью в щелочном растворе указывают на наличие комбинированного костного клея.

в) К третьей части водной вытяжки прибавляют каплю 1% спиртового раствора фенолфталеина. Появление малиново-красного окрашивания, не исчезающего от прибавления раствора хлорида бария и нейтрального глицерина и при отрицательных указанных выше реакциях на декстриново-крахмальный и казеиново-глютиновые клеи, указывает на возможное наличие силикатного клея (жидкое стекло)^{1,2}.

Для подтверждения присутствия силикатного клея производятся соответствующие реакции на ионы натрия и калия (стр. 146) и на кремневую кислоту.

1. Каплю водного раствора исследуемого клея помещают на предметное стекло, подкисляют уксусной кислотой и выпаривают на водяной бане досуха. Рядом с выпаренной каплей помещают каплю 6% уксусной кислоты, в которой при нагревании растворяют кристаллик ацетата уранила. После этого каплю раствора ацетата уранила перемещают на сухой остаток. При наличии иона натрия образуются желтые кристаллы натрий-уранила ацетата в виде тетраэдров и октаэдров (рис. 33).

2. Каплю водного раствора исследуемого клея помещают в маленький фарфоровый тигелек и подкисляют азотной кислотой, не допуская слишком кислой реак-

¹ Сухой силикатный клей (в пленке) может вести себя по отношению к фенолфталеину так же, как и углекислая щелочь, т. е. появляющееся малиново-красное окрашивание способно исчезать от раствора хлорида бария.

² Исчезновение малиново-красного окрашивания от прибавления глицерина происходит при буре.

ции. В этот же тигелек вносят равное по отношению к общему объему раствора количество молибдата аммония (0,5 г молибдата аммония, растворенного в 10 мл воды, + 3 мл азотной кислоты с удельным весом 1,2). Содержимое тигелька осторожно нагревают до появления паров и по охлаждении к нему добавляют каплю раствора бензидина (0,05 г бензидина растворяют в

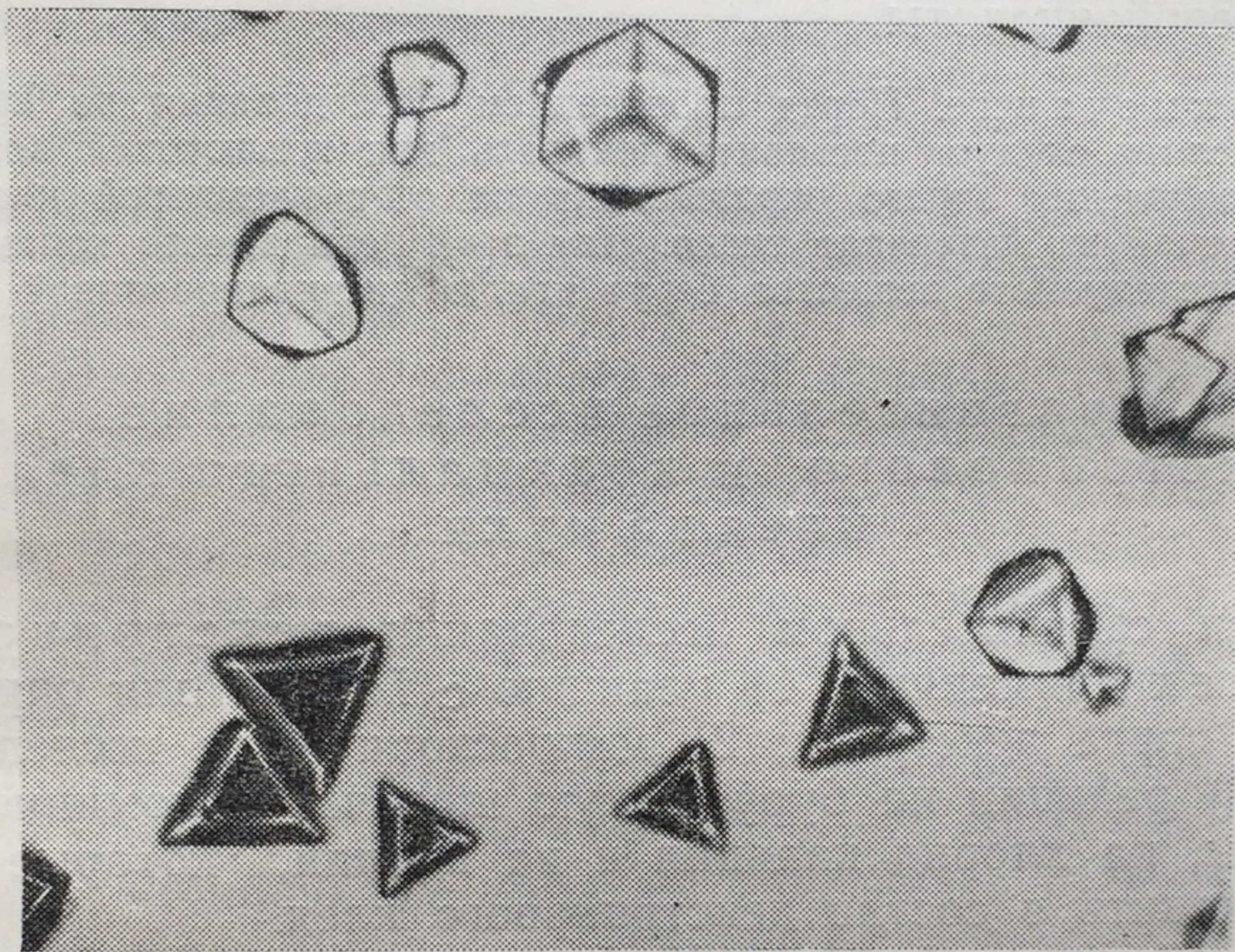


Рис. 33. Кристаллы уксуснокислого уранил-натрия.

1 мл концентрированной уксусной кислоты и разводят затем 9 мл воды). После этого в тигель вносят несколько капель насыщенного водного раствора ацетата натрия. Появление синего окрашивания подтверждает наличие силикатного клея, но не доказывает еще его наличия, так как такое же окрашивание появляется при фосфорной и мышьяковой кислотах (Файгель).

Для обнаружения иона кремневой кислоты в присутствии иона фосфорной и мышьяковой кислот несколько капель водного раствора исследуемого клея слабо подкисляют азотной кислотой, помещают в центрифужную пробирку, куда затем вносят равное по объему количество раствора молибдата аммония. Смесь центрифугируют для отделения выпадающего осадка фосфорно-молибденовой и мышьяково-молибденовой

кислот. Отделенную жидкость сливают в маленький тигель и осторожно нагревают в нем до появления паров. По охлаждении к жидкости добавляют 2 капли 1% раствора щавелевой кислоты (которая разлагает находящиеся в растворе остатки фосфорно-молибденовой кислоты), а затем каплю раствора бензидина и несколько капель насыщенного раствора ацетата натрия. Появление синего окрашивания указывает на наличие кремневой кислоты.

Примечание. Перед проведением исследования на кремневую кислоту следует поставить контроль для исключения возможности появления синего окрашивания за счет кремневой кислоты, извлекаемой из материала тигля. Для этой цели вместо капли раствора исследуемого вещества берут каплю дистиллированной воды.

Сравнительное исследование декстринового и крахмального клея и клея из муки

При сравнительном исследовании декстринового клея применяют: 1) реакцию с йодом для определения сорта декстрина; 2) микроскопическое исследование; 3) реакции на буру, едкую щелочь, алюминиевые квасцы, на хлорид кальция и на каолин, которые могут входить в состав декстринового клея.

Реакция с йодом. К водному раствору исследуемого клея прибавляют каплю водного раствора йода. В зависимости от сорта декстрина появляется различное окрашивание (см. стр. 66).

Микроскопическое исследование. Каплю окрашенного от действия йода декстринового клея помещают на предметное стекло и рассматривают под микроскопом, при этом в препарате могут либо наблюдаться сохранившие свою форму декстринизированные зерна крахмала или части их оболочек, окрашенные в соответствующие цвета и зерна недекстринизированного крахмала синего цвета¹, либо в исследуемом препарате ни зерна, ни их оболочки наблюдаться не будут.

По зернам и их остаткам в виде оболочек определяют природу крахмала, из которого изготовлен декстрин.

¹ Зерна декстрина и крахмала имеются в декстриновом клее, приготовляемом холодным способом (без нагревания).

Обнаружение едкой щелочи. Обнаружение едкой щелочи производят путем прибавления к раствору исследуемого клея капли спиртового раствора фенолфталеина, появляющееся при этом малиново-красное окрашивание не должно исчезать от добавления раствора хлорида бария и от глицерина (нейтрального).

Обнаружение бору. 1. К водному раствору клея прибавляют каплю 1% спиртового раствора фенолфталеина — в присутствии бору появляется малиново-красное окрашивание, сохраняющееся при добавлении раствора хлорида бария и исчезающее от 1—2 капель нейтрального глицерина (при едких щелочах окрашивание сохраняется) вследствие образования глицерино-борной кислоты.

2. Соскоб клея извлекают 96° винным спиртом, подкисленным серной кислотой, и в полученной вытяжке определяют борную кислоту следующими реакциями:

а) Часть спиртового извлечения помещают в фарфоровую чашечку и поджигают — в присутствии борной кислоты кайма пламени приобретает зеленое окрашивание.

б) Другую часть спиртового извлечения нейтрализуют аммиаком, подкисляют уксусной кислотой, смешивают с несколькими каплями спиртового раствора куркумина и выпаривают на водяной бане досуха. При борной кислоте появляется розовое окрашивание.

в) Куркумовую бумажку смачивают нейтрализованным, а затем подкисленным соляной кислотой исследуемым раствором. В случае наличия борной кислоты бумажка при подсыхании принимает красно-бурое окрашивание, переходящее от аммиака в темно-синее.

Обнаружение алюминиевых квасцов и хлорида кальция. С исследуемого клея производят соскобы, которые озоляют. Зола растворяют в 1—2 мл 10% азотной кислоты. Полученный раствор в случае наличия в нем осадка центрифугируют. Осадок исследуют на каолин, а в центрифугате при помощи соответствующих реакций обнаруживают ионы калия (стр. 146), кальция (стр. 112) и алюминия (стр. 43), сульфат-ион (стр. 110) и хлор-ион (стр. 109).

Обнаружение каолина. Осадок смачивают 5% раствором нитрата кобальта и прокалывают в ушке

платиновой проволоки или в платиновом тигельке; каолин при этом принимает синее окрашивание.

При сравнительном исследовании клея из крахмала и муки применяют микроскопическое и химическое исследование, а клея из муки — главным образом микроскопическое.

Микроскопическое исследование проводят так же, как и при декстриновом клее. С помощью этого исследования иногда обнаруживают сохранившие свою форму и вид зерна (единичные) крахмала или же их оболочки, что позволяет установить природу крахмала, из которого приготовлен исследуемый клей.

Для обнаружения клея из муки при микроскопическом исследовании обращают внимание на наличие отрубистых частиц и зерновых волосков.

Химическим исследованием обнаруживают буру, едкую щелочь, ионы магния, кальция, хлора, прибавляемые в некоторые виды крахмальных клеев.

Наличие буры, едкой щелочи, ионов кальция и хлора устанавливают так же, как и в декстриновом клее, а ион магния, находящийся в растворе совместно с ионами кальция и хлора, обнаруживают реакцией с фосфатом натрия (стр. 43).

Отличие глютиновых клеев (мездровый, костный и рыбий) от казеинового

Обнаруживают глютиновые и казеиновые клеи, как это указано на стр. 130, при помощи биуретовой реакции. Отличаются оба вида клея по реакции их водных растворов и по реакции Адамкевича, которую дает только казеиновый клей.

Водные растворы казеинового клея имеют резко щелочную реакцию на лакмус и фенолфталеин, а растворы глютиновых клеев имеют или слабокислую или нейтральную реакцию.

Для проведения реакции Адамкевича 3—4 капли водного раствора клея прибавляют к 3 мл смеси из двух частей концентрированной уксусной и одной части концентрированной серной кислот.

При наличии казеина появляется фиолетово-красное окрашивание. В присутствии канифоли чистого окрашивания может и не появиться.

Сравнительное исследование неводоупорных казеиновых клеев

При сравнительном исследовании казеиновых клеев проводят, исходя из примерной рецептуры их (стр. 126), реакцию на буру по описанной выше методике, а также реакции на канифоль, кремневую кислоту (жидкое стекло) и на хлорид магния.

Для обнаружения канифоли водную вытяжку из соскобов исследуемого клея, отделенную от нерастворившихся частей, помещают в фарфоровую чашечку, подкисляют уксусной кислотой и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 8—10 каплях уксусного ангидрида, а затем прибавляют каплю концентрированной серной кислоты. Появление быстро исчезающего красно-фиолетового окрашивания указывает на наличие канифоли.

Для обнаружения жидкого стекла и хлорида магния небольшую частицу исследуемого клея сплавляют с содой в ушке платиновой проволоки. Сплав растворяют в возможно малом количестве воды. Раствор подкисляют азотной кислотой, а затем часть его исследуют на кремневую кислоту по варианту совместного присутствия ее с фосфорной кислотой (стр. 131), а другую часть на ионы магния и хлора по методике, изложенной на стр. 109 и 43.

Схема исследования клея на вещественных доказательствах

При химическом исследовании клея сначала устанавливают его происхождение, а затем в случае необходимости проводят и сравнительное исследование с представленными образцами.

Для определения происхождения клея с него делают соскобы. Одну часть соскобов испытывают на горение, с помощью которого определяют резиновый клей и ориентировочно устанавливают клей растительного, животного или минерального происхождения.

Другую часть соскобов испытывают на растворимость их в воде.

Нерастворившиеся частицы исследуют на нитроцеллюлозу (реакция с дифениламином и проба на вспыш-

ку), органическое стекло (проба на растворимость в дихлорэтано- и на фенольно-формальдегидную и алкидно-фталевую смолы (реакция с концентрированной серной кислотой и реакция получения флюоресцеина).

Полученный раствор исследуют на клей растительный (реакция с йодом), животный (биуретовая реакция) и силикатный (реакция с фенолфталеином и реакции на натрий, калий и кремневую кислоту).

При животных и растительных клеях устанавливают, к какой группе они принадлежат: к глютиновым или казеиновым (реакция среды и реакция Адамкевича); к крахмальным, декстриновым или клею из муки (реакция с йодом и микроскопическое исследование на зерна крахмала и на отрубистые частицы).

Казеиновый клей исследуют на канифоль, обычно добавляемую в этот вид клея, и на другие возможные к нему добавки (кремневокислые соли, бура, едкая щелочь и др.). Декстриновые и крахмальные клеи исследуют на могущие присутствовать в них добавки (бура, едкая щелочь и др.).

ЛИТЕРАТУРА

- Баканов Н. А., Бурмин М. Е., Солнцева Н. В. Справочник по крахмально-паточному производству. Пищепромиздат. М., 1952.
- Барандыч Т. В., Мерненко П. Д. Производство казеинового клея. Пищепромиздат. М., 1953.
- Бердянских И. П. Клеи и склеивание. Машгиз. Киев, 1952.
- Бобков П. К. Производство растворимого крахмала и декстрина. Гостехиздат. М., 1931.
- Буглай В. М. Материаловедение деревообрабатывающих производств. Гослесбумиздат. М.—Л., 1949.
- Выборнова А. А. Судебнохимическое исследование вещественных доказательств. М., 1955.
- Игнатов Н. К. Практическое руководство по методике санитарно-гигиенических исследований. Госиздат. М.—Л., 1935.
- Забродкин А. Г. Химия и технология клеевых веществ. Гослесбумиздат. М.—Л., 1954.
- Истрин В. А. Полиграфическое материаловедение. Госиздательство «Искусство». М., 1953.
- Синельников И. Д. Производство декстрина. Пищепромиздат. М.—Л., 1937.
- Спасский Н. А. Клей для переплетных работ. Госиздательство «Искусство». М., 1953.
- Файгель Ф. Капельный анализ. Госхимтехиздат. М.—Л., 1933.
- Сборник инструкций, стандартов и технических условий по производству клея и желатины. М., 1949.

Глава IV

СУДЕБНОХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ОГНЕСТРЕЛЬНЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ, ОГНЕСТРЕЛЬНОГО ОРУЖИЯ И БОЕПРИПАСОВ К НЕМУ

§ 1. Криминалистическое значение экспертизы и основные вопросы, ею разрешаемые

По делам, связанным с применением огнестрельного оружия (в случаях убийств, самоубийств, телесных повреждений и т. п.), предметом судебнохимического исследования бывают: пороха, отложения копоти выстрела вокруг входных огнестрельных отверстий на различных объектах и нагар из канала ствола оружия (образовавшийся при взрывчатом превращении пороха и при сгорании ударного состава капсюля-воспламенителя), а также дробь, картечь и пыжи.

Пороха в качестве вещественных доказательств могут изыматься как у лиц, подозреваемых в совершении преступлений, так и у пострадавших. Исследованием порохов устанавливается их вид (дымный или бездымный) и тип.

По наличию копоти выстрела и отдельных зерен пороха (бездымного), на пораженной цели устанавливают расстояние, с какого произведен выстрел, и определяют входное и выходное отверстия.

Определение наличия нагара и пороховых зерен в канале ствола оружия необходимо для установления производства выстрела из этого оружия. По характеру копоти выстрела вокруг входного отверстия и нагара в канале ствола определяют вид пороха, которым был произведен выстрел.

Дробь (картечь) подвергают химическому исследованию с целью установления ее сходства или различия; объектами этого вида исследования обыкновенно бывает дробь, обнаруживаемая в преградах (в ранах пострадавших, трупах погибших, различных предметах на месте происшествия и т. д.), с одной стороны, а с другой — дробь и образцы металла, отбираемые у подозреваемых, а иногда и у потерпевших (главным образом при симуляциях).

Пыжи и их части могут являться вещественными доказательствами по делам, связанным с применением гладкоствольного охотничьего оружия. Они могут быть найдены в ранах пострадавших и погибших, а также на месте происшествия. Химическим исследованием возможно определение принадлежности материала, обнаруженного на месте происшествия для имевшего место использования его в качестве пыжа, а также установление сходства этого материала с представленными материалами.

В связи с указанной возможностью судебнохимической экспертизы судебно-следственные органы на разрешение ее могут поставить следующие вопросы.

1. К какому виду пороха относятся представленные образцы его и не сходны ли они между собой.

2. Не имеется ли на присланном вещественном доказательстве следов близкого выстрела (копоты выстрела и зерен пороха).

3. Каким видом пороха был произведен выстрел из представленного оружия.

4. Не к одному ли виду относятся представленный образец пороха и порох, следы которого находятся на представленном вещественном доказательстве, в виде копоти или в виде нагара в канале ствола оружия и в гильзе.

5. Установить по наличию копоти выстрела на вещественных доказательствах и по нагару в канале ствола оружия и в гильзе, не применялась ли в качестве взрывчатого вещества зажигательная масса спичечных головок.

6. Сходны ли по химическому составу представленные образцы дроби (картечи).

7. Не использован ли при выстреле в качестве пыжа материал, обнаруженный на месте происшествия,

8. Сх
шествия
териала
Кром
ными ор
разреше
физико-х

ИСС

§ 2

для сна

1. П

видов вз
вам и н
новные

1. Ме

2. Бр

обладак
лежащи

3. И

для вос

Поро

нически

рох, на

коллоид

ся безд

Дым

литры,

ставляе

цвета з

роха, а

сти. дл

состав

ра как

для гор

ность п

облегча

Пор

роха) в

8. Сходны ли пыжи, обнаруженные на месте происшествия или изъятые из раны, с представленными материалами.

Кроме перечисленных вопросов, судебно-следственными органами может быть поставлен и ряд других, разрешение которых требует применения химических и физико-химических методов анализа.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОХОВ, КОПОТИ ВЫСТРЕЛА И НАГАРА В КАНАЛЕ СТВОЛА ОРУЖИЯ

§ 2. Пороха и ударные составы, применяемые для снаряжения патронов к ручному огнестрельному оружию, и их краткая характеристика

1. Пороха. Пороха представляют собой один из видов взрывчатых веществ, которые по своим свойствам и назначению разделяются на следующие три основные группы.

1. Метательные взрывчатые вещества, или пороха.

2. Бризантные или дробящие взрывчатые вещества, обладающие способностью разрушать при взрыве близлежащие предметы.

3. Иницирующие взрывчатые вещества, служащие для воспламенения заряда пороха.

Пороха в свою очередь разделяются на: 1) механические смеси, к числу которых относится черный порох, называемый также дымным порохом; 2) пороха коллоидного типа, которые не совсем точно называются бездымными порохами.

Дымный порох состоит из 72—78% калиевой селитры, 9—12% серы и 12—16% древесного угля; представляет собой черно-матового или буро-коричневого цвета зерна и применяется в качестве охотничьего пороха, а также для некоторых других целей, в частности, для взрывных работ. Сера и уголь, входящие в состав пороха, играют роль горючих веществ, а селитра как вещество, выделяющее кислород, необходима для горения. Сера, кроме того, понижает гигроскопичность пороха, играет роль цементирующего вещества и облегчает процесс воспламенения.

Пороха коллоидного типа (бездымные пороха) в качестве своей основы содержат азотнокислые

эфиры целлюлозы — нитрат клетчатки, называемый обыкновенно «нитроклетчаткой». В молекулу клетчатки при соответствующих условиях можно ввести различное количество нитрогрупп; в производстве пороха обычно применяют клетчатку только определенной степени ее нитрации: содержащую определенное количество азота. Эти виды нитроклетчатки в зависимости от количества содержащегося в них азота и по растворимости в смеси спирта и эфира имеют следующие названия.

1. Коллоксилин содержит 11,15—12% азота и полностью растворим в смеси спирта и эфира.

2. Пироксилин № 2 содержит азота 12,05—12,45%, растворим в смеси спирта и эфира в количестве не менее 90%.

3. Пироксилин № 1 содержит 13—13,5% азота и растворим в смеси спирта и эфира в количестве 5—10% (нерастворимый пироксилин).

4. Пироксилин № 3, представляющий собой смесь пироксилинов № 1 и 2, содержит азота 12,7—13,1% и растворим в смеси спирта и эфира в количестве 25—50%.

5. Пироксилин пирокolloидного типа содержит азота 12,5—12,7% и растворим в смеси спирта и эфира в количестве 60—80%.

6. Пирокolloдий (нитроцеллюлоза) содержит 12,6% азота и растворим в смеси спирта и эфира в количестве не менее 95%.

Пироксилин в силу его быстрого и неравномерного сгорания обладает бризантными (разрушающими) свойствами, что может привести при его применении в качестве метательного средства к разрыву ствола оружия. Для превращения пироксилина в равномерно горящий продукт, пригодный для использования в качестве пороха, его переводят в коллоидное состояние путем желатинизации, заключающейся в обработке соответствующими растворителями. В зависимости от характера примененного желатинизатора пороха коллоидного типа разделяются на: 1) пороха на летучем растворителе (пироксилиновые) и 2) пороха на труднолетучем и нелетучем растворителе (нитроглицериновые).

Пороха на летучем растворителе, который в процессе изготовления из них в основном удаляется, в свою очередь разделяются на: а) пироксилиновые, состоящие

из смеси
латинизи
лодийные
желатини
Порох

новном из
на: а) по
Пороха т
ного пиро
играющей
этих поро
тинизатор
толуол, д

Порох
и в каче
но в кол
из высок
торый в
Оба вид
чим раст
ный, а в

В пор
вещества
кость, п
стабил
ские сво
заторо

Ста
разруша
окислов
повести
кримина
хов¹. В
и в ра
образны
и натри
амилов

Одна
соответс
лизатор

¹ При
нагара в

из смеси пироксилинов № 1 и 2 (пироксилин № 3), желатинизированной летучим растворителем; б) пироколлодийные, состоящие из пироколлодийного пироксилина, желатинизированного также летучим растворителем.

Пороха на труднолетучем растворителе состоят в основном из пироксилина и нитроглицерина и разделяются на: а) пороха типа баллистита; б) пороха типа кордита. Пороха типа баллистита изготавливаются из низкоазотного пироксилина (колоксилина) и нитроглицерина, играющего роль желатинизатора. В некоторые виды этих порохов вводят в качестве дополнительного желатинизатора еще и другие вещества (централит, динитротолуол, динитроанизол и другие нитросоединения).

Пороха типа кордита состоят или из коллоксилина и в качестве желатинизатора содержат нитроглицерин, но в количестве, недостаточном для этой цели, или же из высокоазотного пироксилина и нитроглицерина, который в данном случае не является желатинизатором. Оба вида кордита подвергаются желатинизации летучим растворителем, первый вид пороха — дополнительный, а второй — основной.

В пороха коллоидного типа вводятся еще и другие вещества. Одни из этих веществ придают порохам стойкость, предохраняют их от разложения и называются стабилизаторами; другие повышают баллистические свойства порохов и носят название флегматизаторов.

Стабилизаторы производят нейтрализацию образующихся в процессе разложения нитроклетчатки окислов азота, накопление которых в порохе может повести к его самовоспламенению. Стабилизаторы имеют криминалистическое значение при исследовании порохов¹. В качестве стабилизаторов в различных странах и в различное время были предложены самые разнообразные вещества: углекислые соли кальция, магния и натрия, мочевины и ее производные, мыло, вазелин, амиловый спирт, дифениламин и др.

Однако не все перечисленные вещества полностью соответствовали требованиям, предъявляемым к стабилизаторам. Стабилизаторы должны по возможности

¹ При установлении расстояния выстрела и при обнаружении нагара в канале ствола оружия и в гильзе.

полностью нейтрализовать продукты разложения пороха; не должны обладать сильно выраженными основными свойствами во избежание разложения (омыление) пироксилина; не должны улетучиваться и растворяться в воде, оказывать влияние на баллистические свойства пороха и должны легко растворяться в желатинизаторе.

В связи с указанными требованиями количество стабилизаторов, применяемых в настоящее время, очень ограничено; основными стабилизаторами являются дифениламин, используемый при изготовлении пироксилиновых порохов, и карбамины (производные мочевины), применяемые в нитроглицериновых порохах.

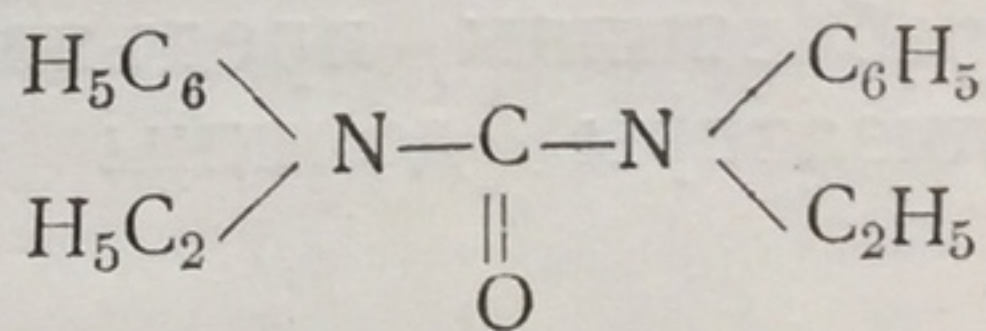
Стабилизирующими свойствами обладают также вводимые в пороха с другой целью камфара и вазелин.

Стабилизирующее действие дифениламина заключается в том, что он связывает образующиеся при разложении пороха окислы азота, азотную и азотистую кислоты с образованием следующих продуктов: нитрозосоединения — $(C_6H_5)_2N \cdot (NO)$; нитрозонитродифениламина — $(C_6H_5) \cdot (C_6H_4) \cdot NNO \cdot NO_2$; моонитродифениламина — $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; динитродифениламина — $C_6H_5 \cdot N \cdot HC_6H_3 \cdot (NO_2)_2$ и, наконец, последнего продукта нитрации — тринитродифениламин — $C_6H_5NH \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3$.

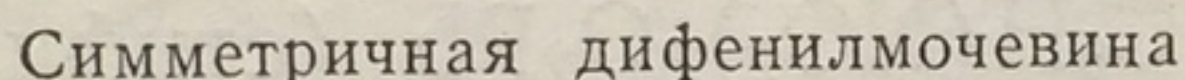
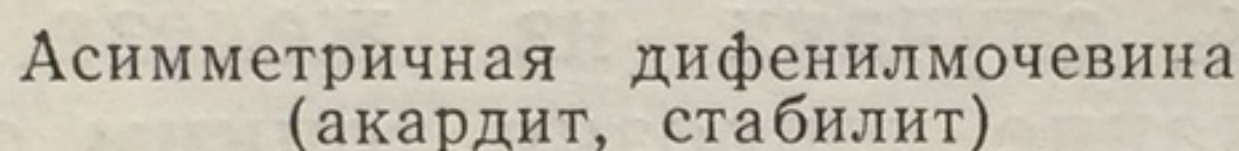
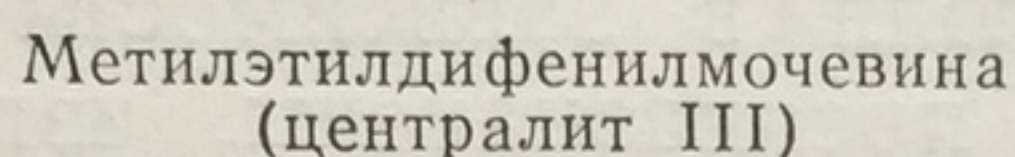
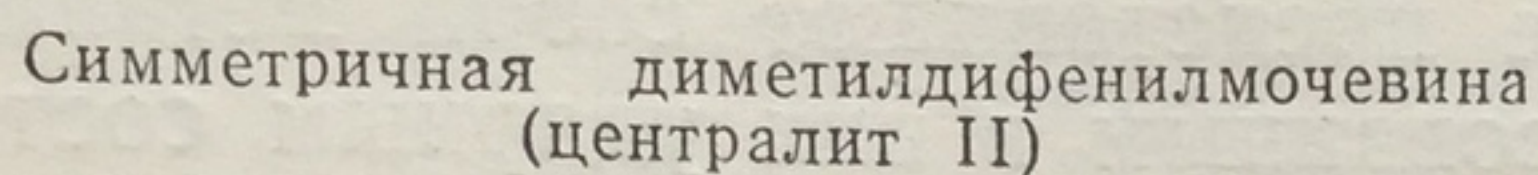
Стойкость пороха сохраняется до тех пор, пока весь дифениламин не подвергся полному химическому превращению.

Цвет пороха в связи с его разложением меняется: он принимает темно-зеленое окрашивание, желтое, оранжевое и, наконец, синее. Указанное окрашивание порох получает в результате взаимодействия продуктов его разложения с дифениламином.

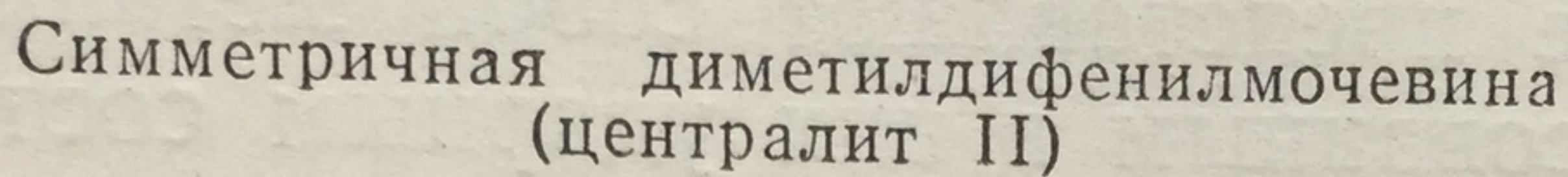
В качестве стабилизаторов применяют следующие соединения этой группы: централит I (диэтилдифенилмочевина); централит II (диметилдифенилмочевина); централит III (метилэтилдифенилмочевина); ассиметричная дифенилмочевина (акардит, стабилит) и симметричная дифенилмочевина.



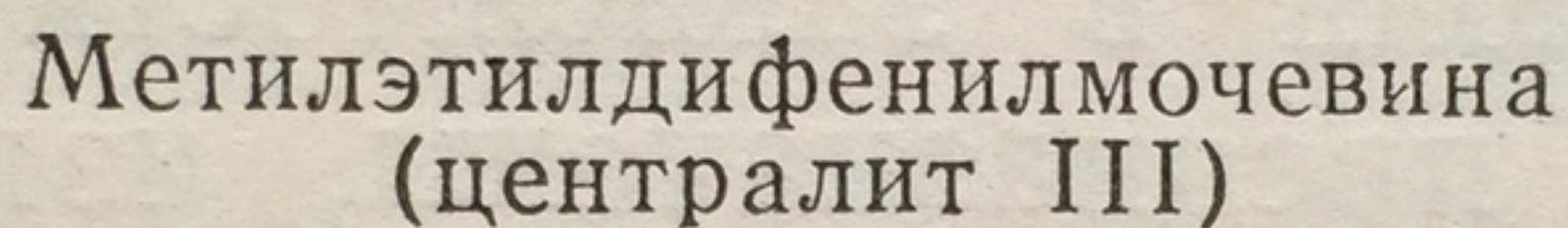
Симметричная диэтилдифенилмочевина
(централит I)



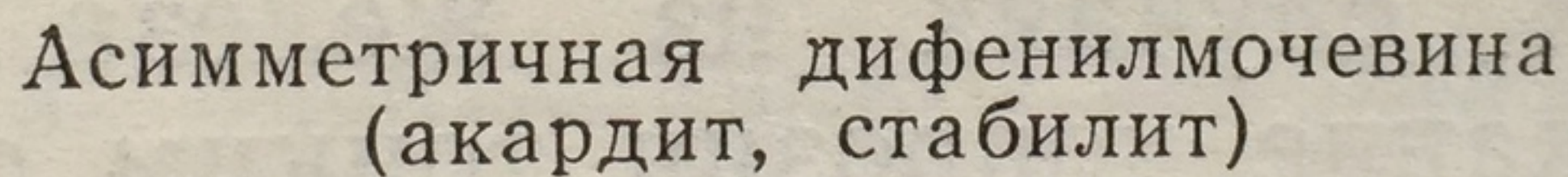
Флегматизаторы являются веществами, медленно горящими; в соответствующем растворе на поверхности пороховых зерен они дают медленно горящий коллоидный комплекс, благодаря чему происходит замедление горения наружных слоев зерен пороха и понижение температуры, а в результате этого замедляется износ канала ствола оружия. Наиболее распространенным флегматизатором является камфара; с этой же целью применяют и вазелин, графит, динитротолуол и централит.



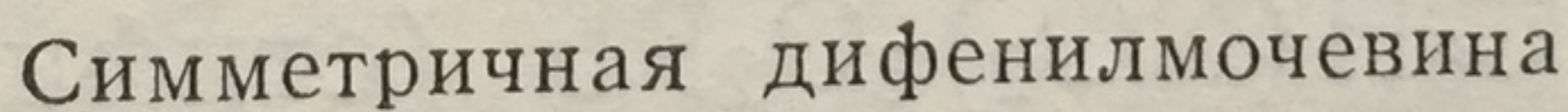
Симметричная диметилдифенилмочевина
(централит II)



Метилэтилдифенилмочевина (централит III)



Асимметричная дифенилмочевина (акардит, стабилит)



Симметричная дифенилмочевина

Стабилизирующее действие карбаминов по Касту и Мецу (1934) основано на том, что образующаяся при разложении пороха азотная кислота с фенольным радикалом дает нитросоединение, а с мочевиной угольный ангидрид и нитрат аммония; азотистая кислота с мочевиной дает азот и угольный ангидрид. Недостат-

II. Ударные составы и их характеристика. Для воспламенения пороха в патроне огнестрельного ручного оружия применяют капсюли-воспламенители, которые представляют собой металлические колпачки с прессованным в них ударным составом, покрытым сверху металлической фольгой (в военных капсюлях оловянной, а в охотничьих — свинцовой, плакированной слоем олова) или пергаментной бумагой или же, наконец, лаком.

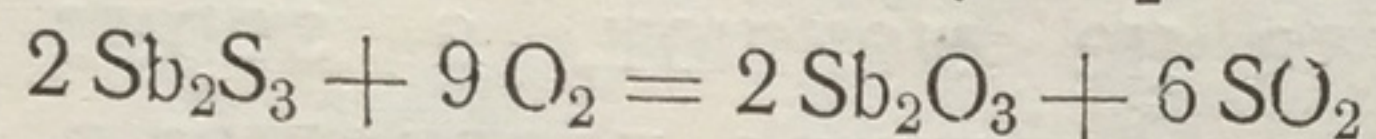
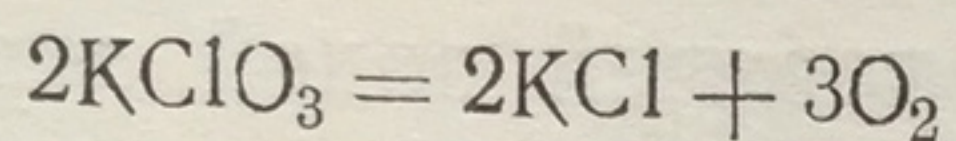
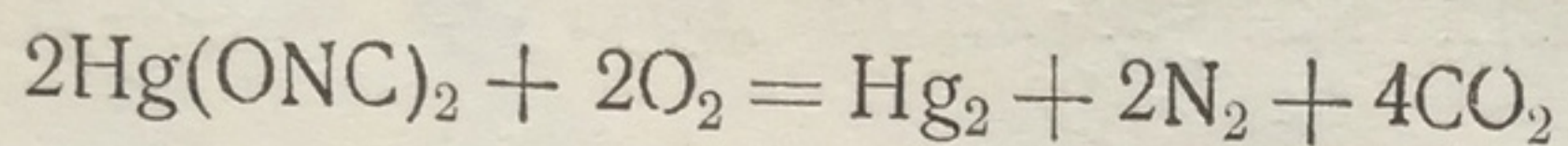
Колпачки капсюля в зависимости от вида оружия, для которого они предназначены, изготавливают из различных металлов: винтовочные и револьверные — из латуни (66,5—70% меди и 32,5—29,5% цинка); к мелкокалиберным патронам — из тампака (94,5—95,5% меди и 5,5—4,5% цинка), для охотничьих ружей — из меди, а в некоторых случаях из железа и покрывают сверху во избежание коррозии тонким слоем меди или олова.

В качестве ударного состава ни одно из известных инициирующих веществ — ни гремучую ртуть — $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, ни азид свинца — PbN_6 , ни тринитрорезорцинат свинца — $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}$ (стифнат свинца) в отдельности не применяют, так как они не отвечают требованиям, предъявляемым к этим составам: одни из этих веществ слишком бризантны, другие дают недостаточной интенсивности пламя, а третьи малочувствительны к накали.

Для ударных составов используют смеси веществ, которые по действию продуктов их сгорания на металл канала ствола оружия бывают двух видов. Одни из этих смесей, являющиеся более старыми, действуют разрушающим образом на металл и называются эти смеси корродирующими; другие таковым действием не обладают, поэтому их называют некорродирующими ударными составами. Эти последние в настоящее время вытесняют старые составы.

Ударным составом первого вида является смесь гремучей ртути, трехсернистой сурьмы (антимония) и бертолетовой соли. Гремучая ртуть вызывает воспламенение состава при ударе бойка, сернистая сурьма является веществом, способным к горению, и бертолетова соль — источником выделения кислорода, необходимого для горения.

Процесс сгорания указанного ударного состава идет по следующему уравнению:



Образовавшийся при разложении ударного состава хлорид калия вызывает в присутствии влаги интенсивное окисление (ржавление) железа; сернистый газ, переходя в сернистую кислоту, производит разрушение канала ствола оружия; металлическая ртуть амальгамирует медные и латунные гильзы и благодаря этому вызывает их растрескивание.

Некорродирующие ударные составы по характеру входящих в них компонентов бывают различными; в качестве вещества, вызывающего воспламенение, они могут содержать тринитрорезорцинат свинца и тетразен ($\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}_{10}$) — вещества, выделяющего кислород, нитрат бария и в качестве основы горения — трехсернистую сурьму. Кроме того, в некоторые ударные составы могут входить еще и сплавы из алюминия и магния или из кремния, железа, кальция и магния.

§ 3. Установление вида пороха

Цвет пороха указывает иногда на его вид; так, зерна неграфитованного бездымного пороха имеют цвет от желтого и темно-желтого до темно-зеленого, а цвет зерен дымного пороха черно-матовый или буро-коричневый.

Обнаружение зерен дымного пороха

Дымный порох по цвету сходен с графитованным бездымным порохом¹; для их отличия частично используют форму пороховых зерен; основными же признаками, определяющими вид порохов, является отношение их к горячей воде и характерные для каждого из них химические реакции.

¹ Большинство бездымных порохов покрывают слоем графита и они вследствие этого имеют серо-черный цвет.

Зерна дымного пороха имеют вид бесформенных глыбок, а бездымного — цилиндрическую, пластинчатую, трубчатую или какую-либо другую форму (рис. 33 а, б, в, г, д, е).

При обработке горячей водой зерна бездымного пороха своего вида не меняют, а зерна дымного распадаются, при этом селитра переходит в раствор, а сера и уголь остаются в осадке.

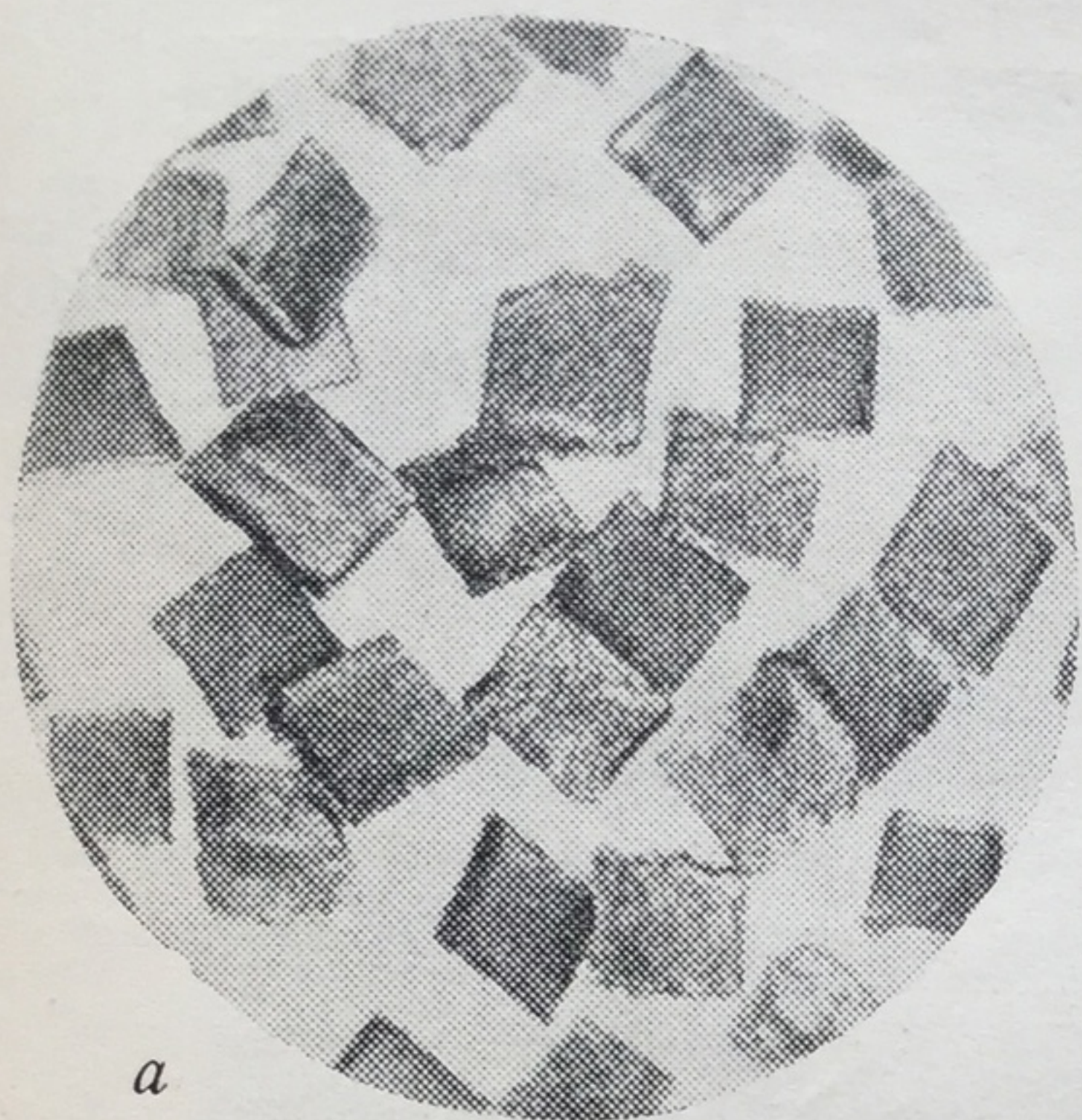
В подтверждение того, что распавшиеся зерна являлись зернами дымного пороха, полученный раствор исследуют на ион калия и нитрат-ион, а осадок — на серу и уголь.

Для исследования раствор отделяют от находящегося в нем осадка.

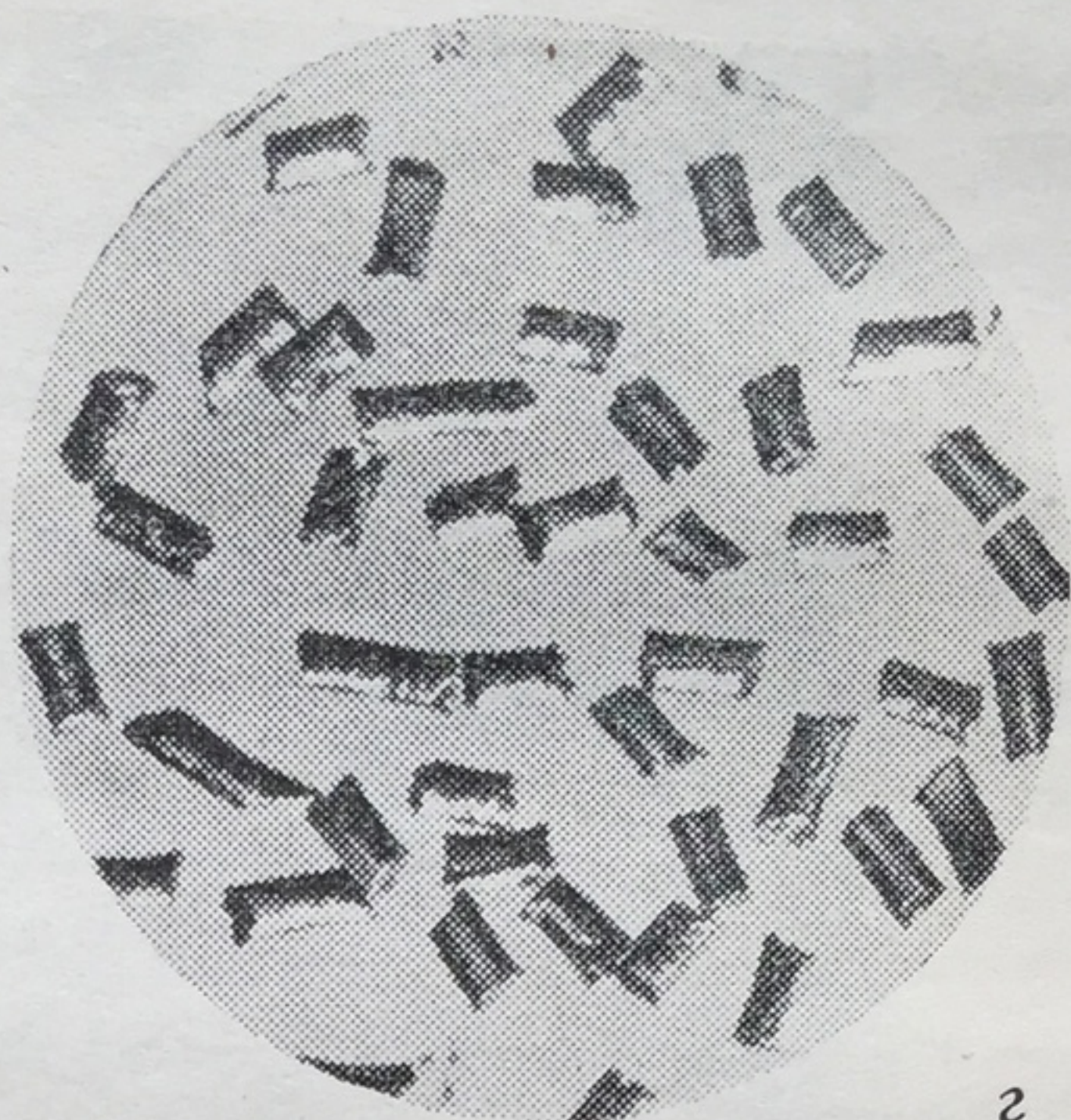
1. Каплю отфильтрованного раствора помещают на предметное стекло, подкисляют соляной кислотой, затем выпаривают досуха и осторожно прокаливают на слабом пламени горелки для удаления могущих присутствовать аммониевых солей, дающих аналогичную реакцию с калием. Сухой остаток растворяют в капле дистиллированной воды, прибавляют каплю 1% раствора платинохлористоводородной кислоты и полученный препарат рассматривают под микроскопом. В поле зрения микроскопа в случае присутствия в исследуемом объекте иона калия наблюдаются характерные желтоватые кристаллы хлорплатината калия в виде октаэдров с притупленными или заостренными углами (рис. 34).

2. Каплю исследуемого раствора также помещают на предметное стекло, выпаривают досуха, остаток прокаливают и по остывании растворяют в капле дистиллированной воды, к которой затем прибавляют каплю насыщенного раствора нитрокобальтиата натрия, подкисленного уксусной кислотой. При исследовании препарата под микроскопом в случае присутствия иона калия наблюдаются желтые кубы и друзы, а при малых количествах его только мелкие кубы (рис. 34а) гексанитрокобальтиата калия.

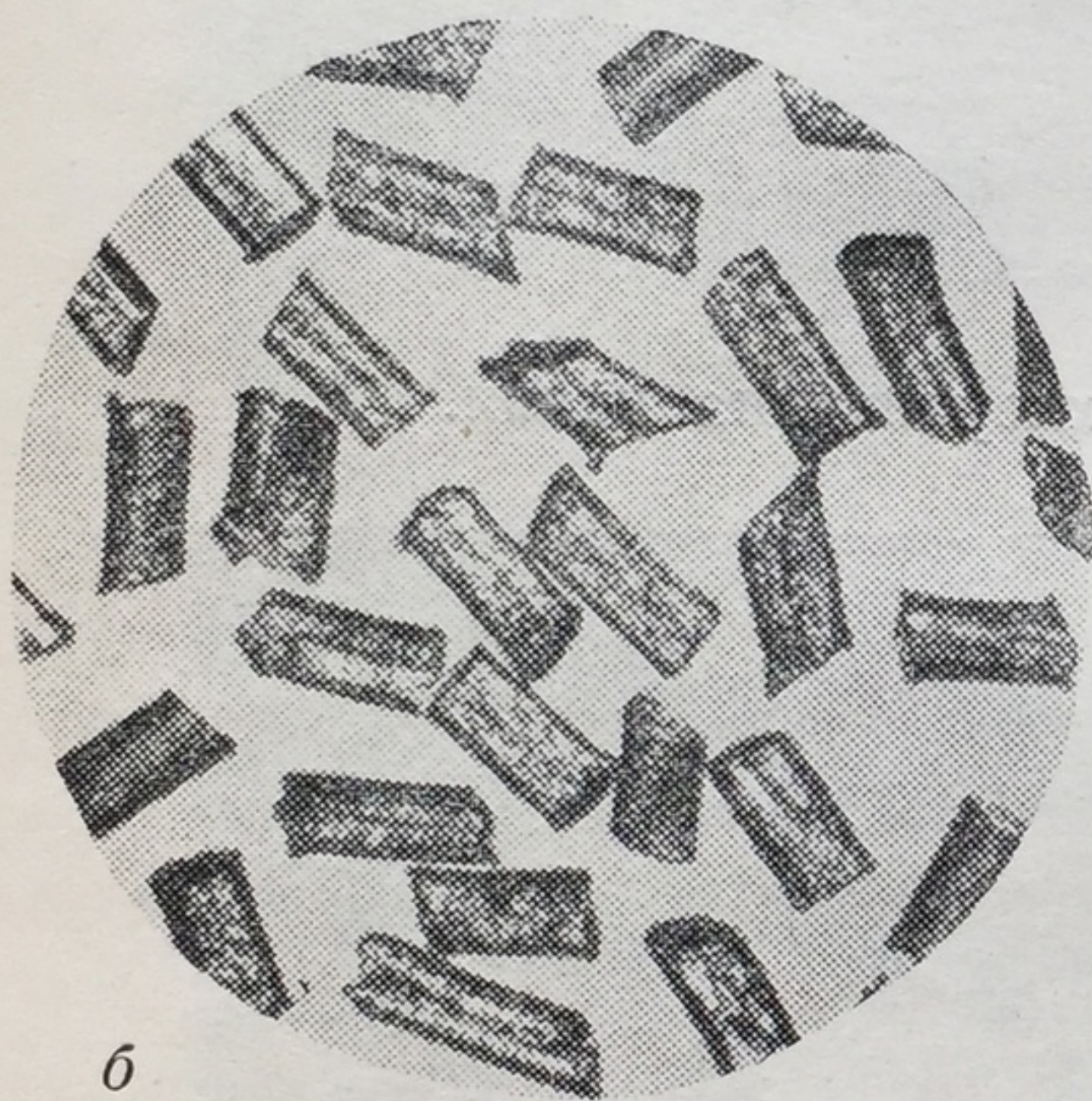
Приготовление реактива нитрокобальтиата натрия: 21 часть нитрита натрия и 29 частей нитрата кобальта растворяют в 50 мл дистиллированной воды и подкисляют 1 мл 80% уксусной кислоты. На другой день раствор фильтруют и разбавляют водой до 100 мл.



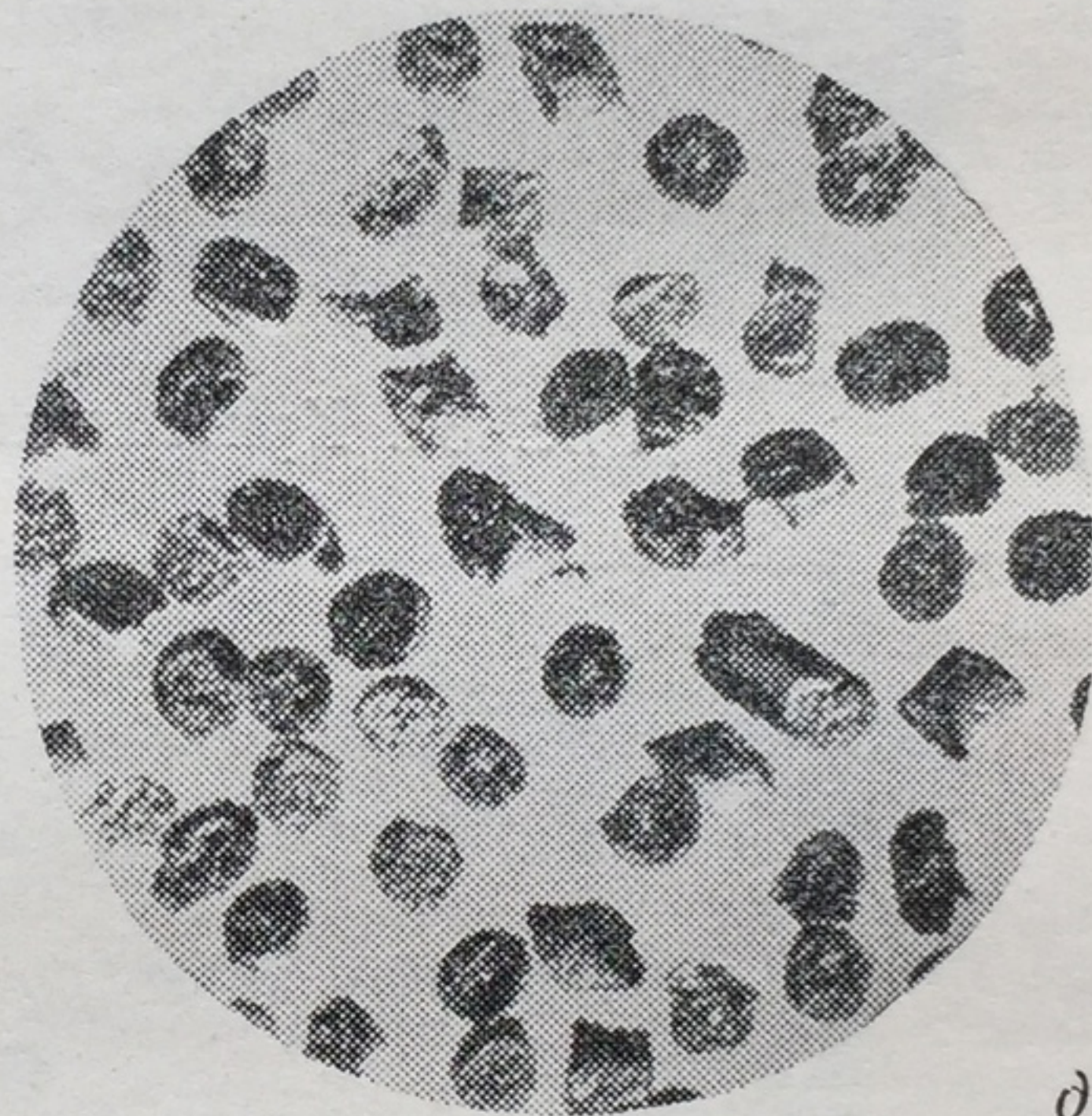
a



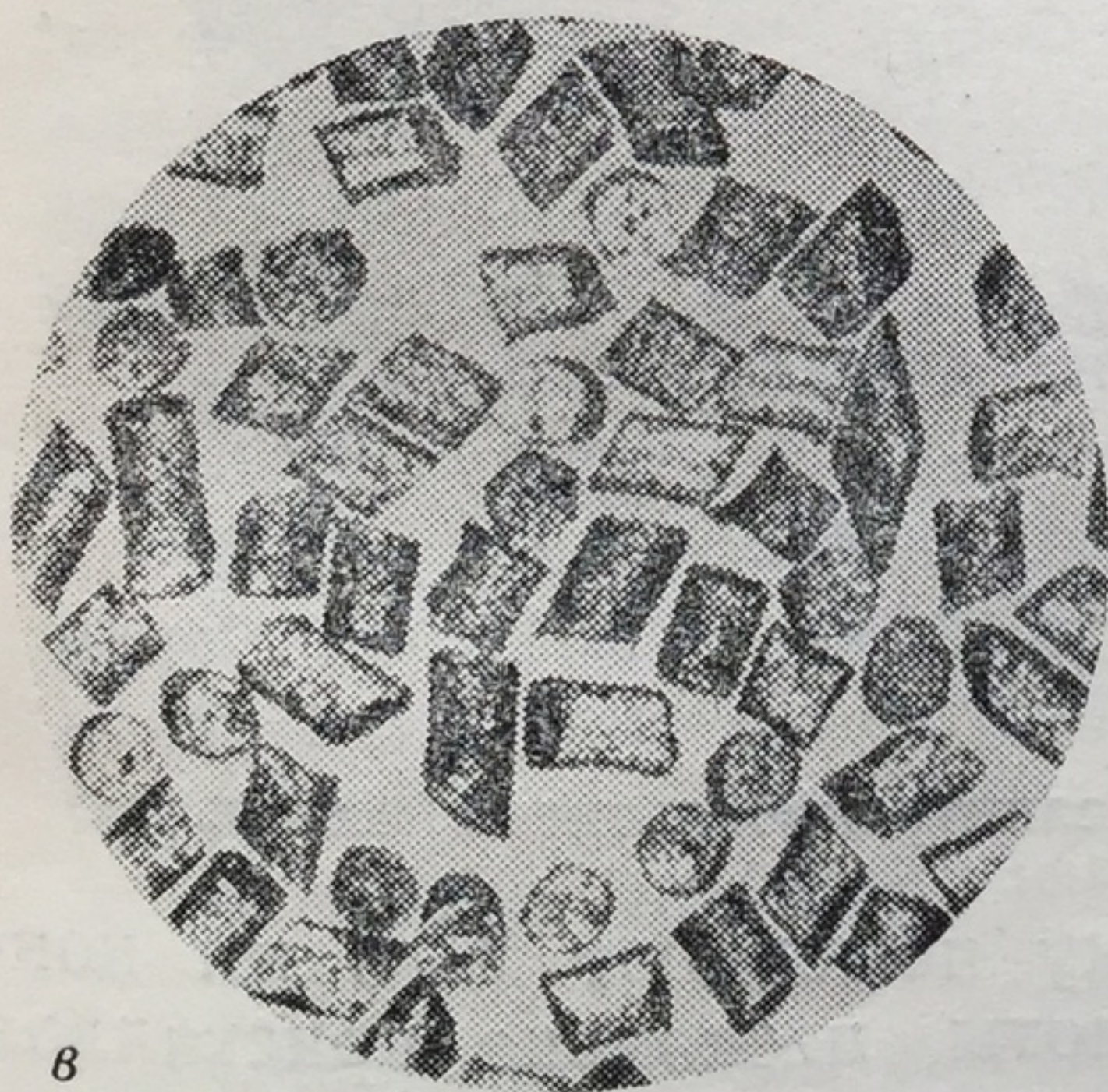
2



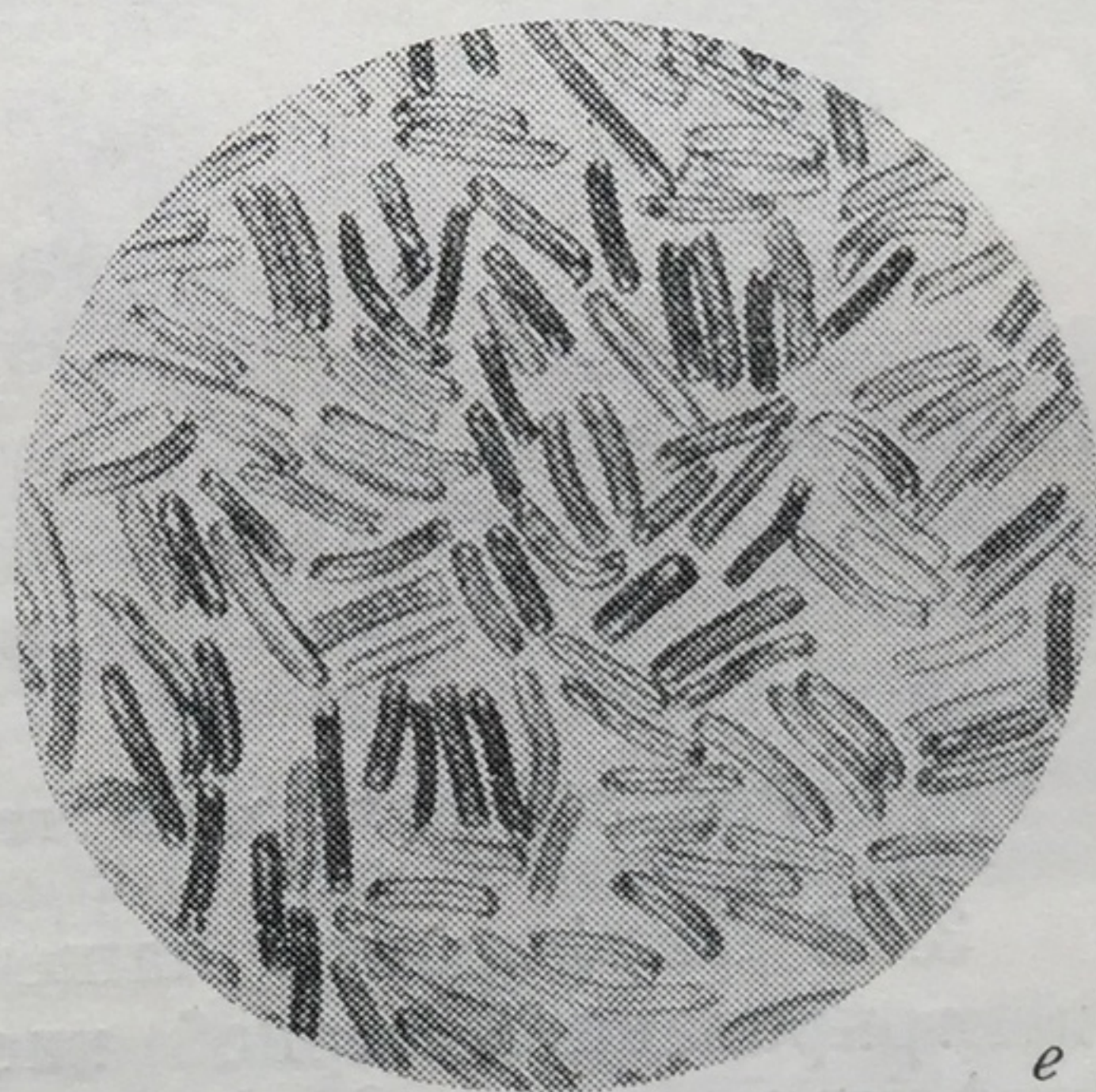
б



д



в



е

Рис. 33 а, б, в, г, д, е. Образцы зерен бездымного пороха различной формы.

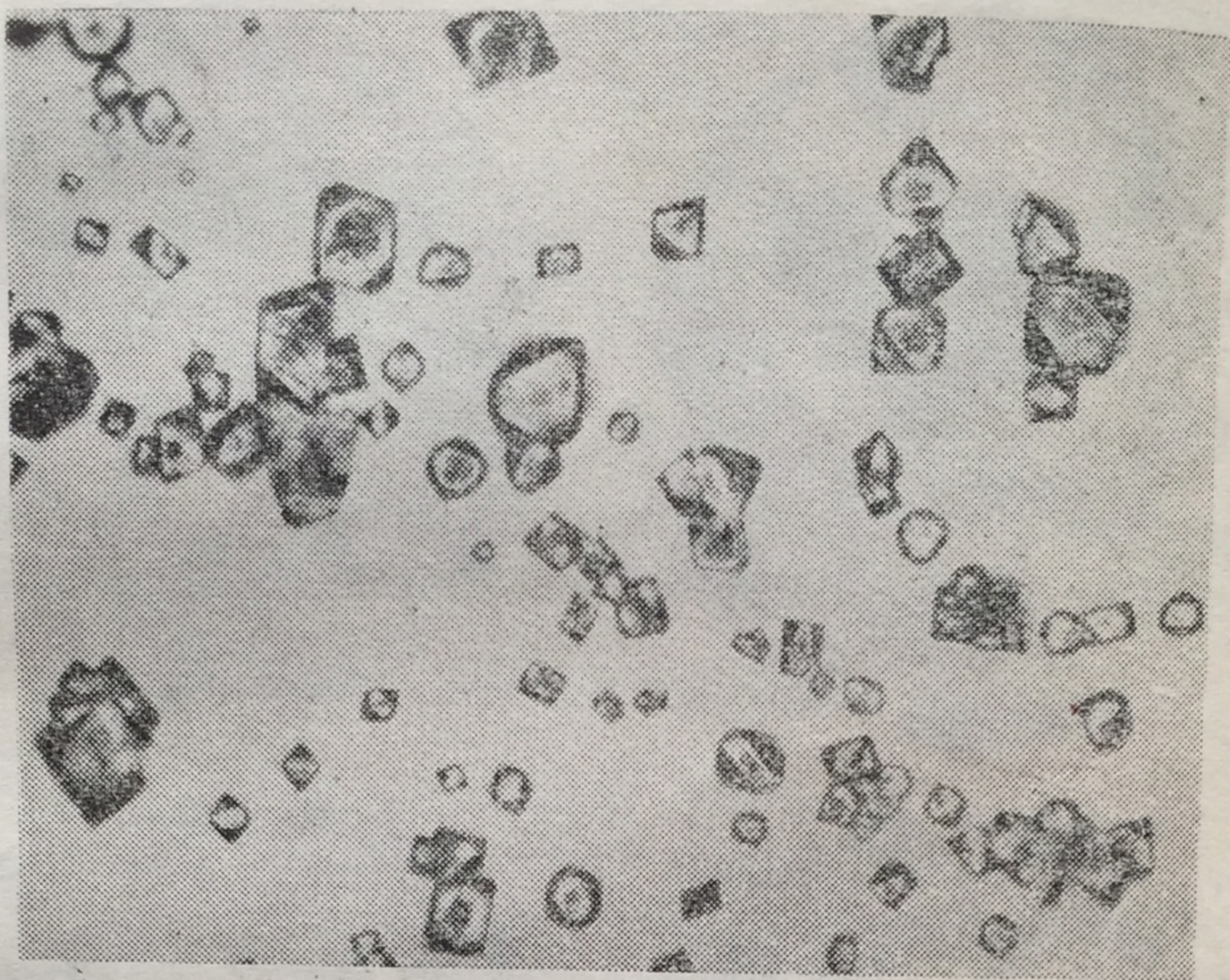


Рис. 34. Кристаллы хлорплатина калия.

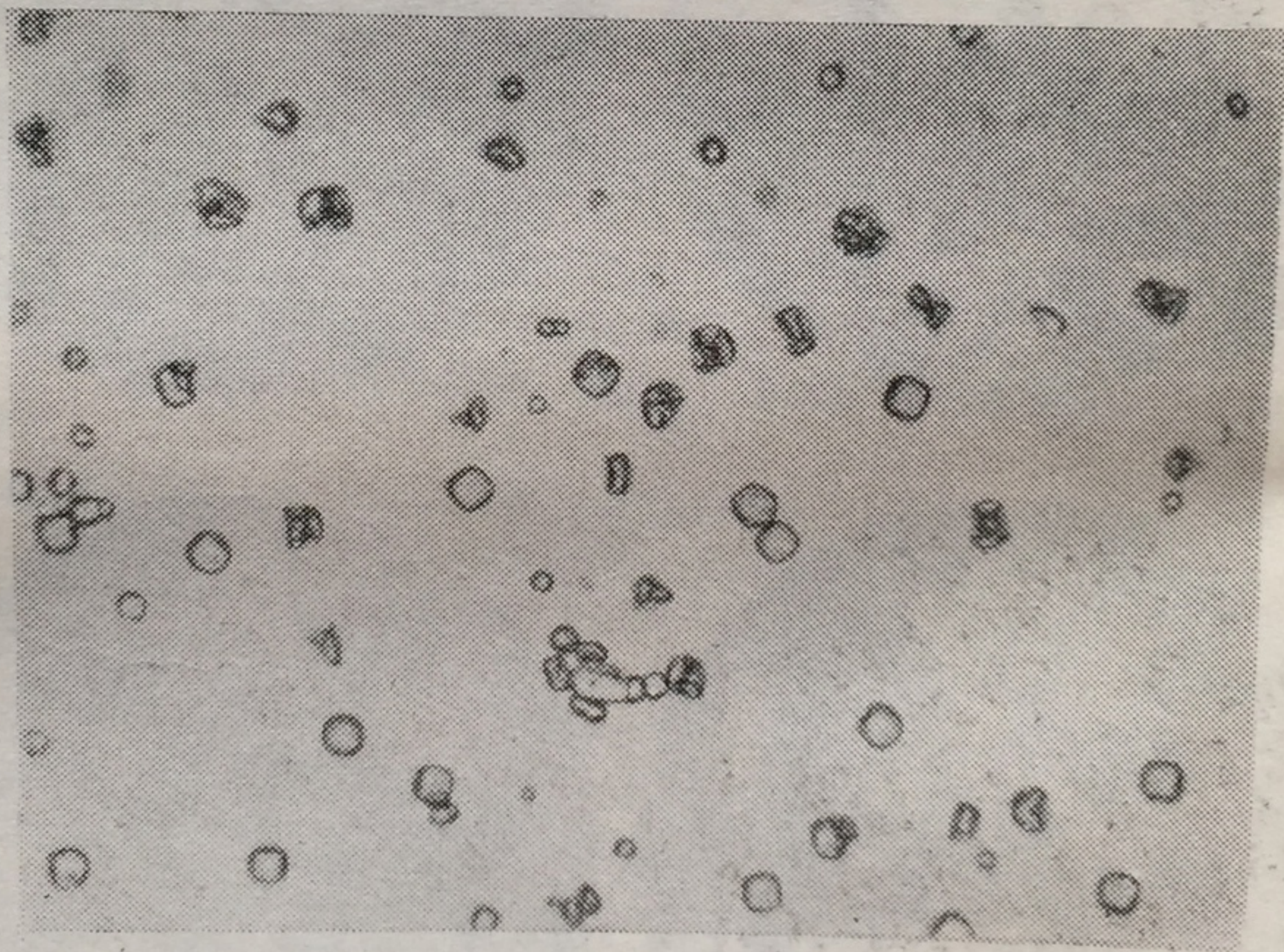


Рис. 34а. Кристаллы гексанитрокобальтата калия.

3. В фарфоровую чашечку помещают 2—3 мл концентрированной серной кислоты, несколько кристаллов дифениламина и 2—3 капли воды, а затем 2—3 капли фильтрата: в присутствии нитрат-иона появляется синее окрашивание.

4. В
центри
бруцин
при н
быстро
золотис

5. К
ло, под
или нес
являются
или соб
Ука
для ни
дают м
ными с
соедине
бруцин
дают т

1 Во
стично
красное

4. В фарфоровую чашечку помещают 2—3 мл концентрированной серной кислоты, несколько кристаллов бруцина, а затем 2—3 капли исследуемого раствора: при нитрат-ионе появляется красное окрашивание, быстро переходящее в оранжевое, затем в лимонное или золотисто-желтое и, наконец, в зелено-желтое.



Рис. 35. Кристаллы нитрата нитрона.

5. Каплю фильтрата помещают на предметное стекло, подкисляют уксусной кислотой и прибавляют один или несколько кристаллов нитрона: при нитрат-ионе появляются кристаллы нитрата нитрона в виде отдельных или собранных в пучки игл (рис. 35).

Указанные реакции не являются специфическими для нитрат-иона. Синее окрашивание с дифениламином дают многие другие вещества, обладающие окислительными свойствами (нитриты, хлораты, хроматы, окисные соединения железа и т. д.). Красное окрашивание с бруцином, переходящее при стоянии в желто-красное, дают также нитриты¹ и хлораты, а микрокристалличе-

¹ Водные растворы нитритов под действием серной кислоты частично образуют нитрат-ион, вследствие чего они с бруцином дают красное окрашивание.

скую реакцию с нитроном с образованием похожих кристаллов — нитриты, хлораты, йодиды, оксалаты и другие соединения.

Нерастворившийся в воде остаток высушивают и сплавляют в химической пробирке с металлическим натрием. Сплав по остывании растворяют в нескольких миллилитрах дистиллированной воды. Полученный раствор профильтровывают и определяют в нем образовавшийся при сплавлении сульфид натрия, для чего половину фильтрата помещают в маленький тигель и подкисляют кислотой; в присутствии сульфида ощущают запах сероводорода (тухлого яйца). Тигель тут же покрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором ацетата-свинца: при наличии сульфидов бумага темнеет. К другой половине фильтрата прибавляют 1—2 капли 1% водного раствора нитропроуссида натрия: при наличии сульфидов появляется красно-фиолетовое окрашивание.

Обнаружение угля производят путем микроскопического исследования. Для этой цели помещают нерастворившийся в воде остаток на предметное стекло в каплю дистиллированной воды. В поле зрения микроскопа частицы угля будут наблюдаться в виде бесформенных черного цвета глыбок, не изменяющихся при действии на них ни разбавленных, ни концентрированных минеральных кислот.

Обнаружение зерен бездымного пороха

Не изменившиеся при обработке горячей водой зерна помещают в раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте, под влиянием которой происходит разложение нитроклетчатки (пороха) с выделением окислов азота. При наличии зерен бездымного пороха происходит появление медленно исходящих от них струек, вначале желто-зеленого, а затем синего цвета. Зерна, давшие указанную реакцию, вынимают из реактива, промывают дистиллированной водой, высушивают и помещают на предметное стекло, которое затем снизу осторожно нагревают на слабом пламени горелки. Пороховые зерна при этом сгорают со вспышкой и с выделением запаха окислов азота, а иногда и камфала

ры! Ос
что уст
(рис. 35
лей рас
ной кис

Сравн

Срав
устанавл
чем рас
трудно
2) соста
4) прир
тизатора
Устан
ра) поро
щегося

А. М
окислы аз
помеща
реактивом

ры¹. Остаток после сгорания имеет ячеистое строение, что устанавливается исследованием под микроскопом (рис. 35а). При быстром действии на этот остаток капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте он окрашивается в синий цвет.

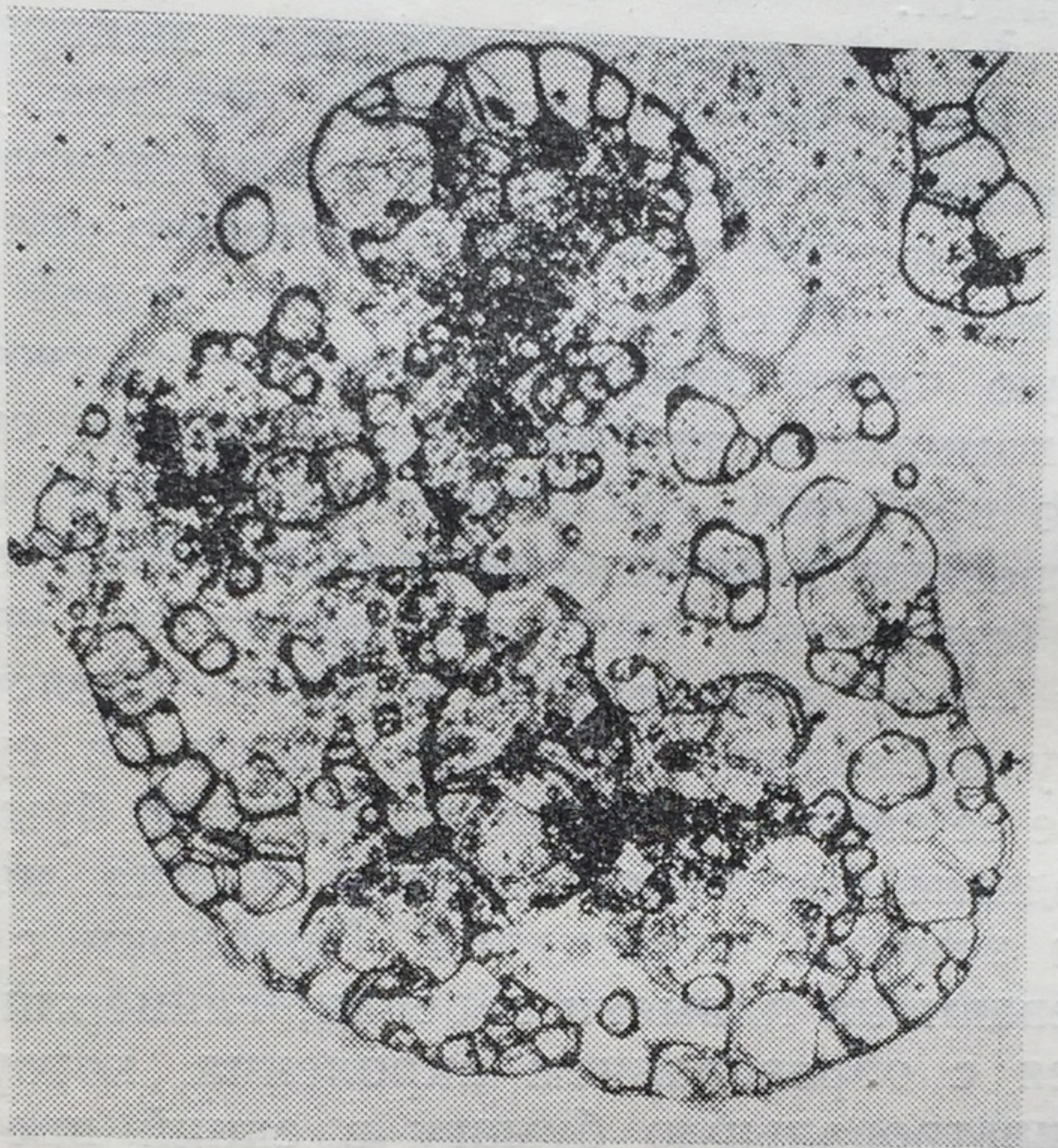


Рис. 35а. Остаток после сгорания зерна пороха.

Сравнительное исследование бездымных порохов

Сравнительным исследованием бездымных порохов устанавливают: 1) относятся ли они к порохам на летучем растворителе (пироксилиновым) или к порохам на труднолетучем растворителе (нитроглицериновым); 2) состав стабилизатора; 3) наличие флегматизации; 4) природу вещества, примененного в качестве флегматизатора.

Установление природы растворителя (желатинизатора) пороха состоит в открытии нитроглицерина, являющегося составной частью лишь пороха на труднолету-

¹ А. М. Фокин в 1958 г. предложил открывать образующиеся окислы азота (азотистую кислоту) при помощи реактива Грисса, помещая над выделяющимися газами бумажку, смоченную этим реактивом. Реактивная бумажка от окислов азота краснеет.

чем растворителе (нитроглицеринового), а при некоторых порохах типа баллистита еще и в обнаружении динитротолуола; открытие же летучих растворителей в порохе затруднено.

Для обнаружения нитроглицерина зерна пороха извлекают эфиром.

1. Одну часть полученной вытяжки выпаривают при комнатной температуре досуха. На остаток действуют концентрированной серной кислотой и анилином: при наличии нитроглицерина появляется пурпурно-красное окрашивание, переходящее при разбавлении водой в зеленое.

2. Другую часть эфирной вытяжки также выпаривают при комнатной температуре. Остаток смывают в химическую пробирку спиртовым раствором едкой щелочи и нагревают в течение нескольких минут для расщепления (омыления) нитроглицерина на его составные части — на глицерин и азотную кислоту. Затем в пробирку добавляют бисульфат калия в сухом виде и отверстие ее закрывают фильтровальной бумагой, смоченной водным раствором нитропруссиды натрия, содержащим немного пиперидина. Пробирку с содержимым нагревают на пламени горелки; глицерин при этом разлагается с образованием акролеина, который окрашивает фильтровальную бумагу в синий цвет, переходящий при действии щелочи в фиолетово-розовый.

3. Зерна пороха помещают в фарфоровую чашечку, которую затем покрывают стеклянной воронкой и нагревают в течение часа на кипящей водяной бане. Нитроглицерин улетучивается и оседает на стенках воронки в виде капель, которые смывают эфиром в чистую фарфоровую чашечку. По испарении эфира с остатком производят реакции, указанные в пп. 1 и 2.

Для обнаружения динитротолуола из пороха получают эфирную вытяжку, которую испаряют при комнатной температуре. Остаток по удалении эфира растворяют в ацетоне. К полученному раствору добавляют несколько капель 10% раствора едкого кали: при наличии 4,4-динитротолуола появляется интенсивное синее окрашивание, а при 2,6-динитротолуоле интенсивное красное со слабым голубым оттенком.

При помощи указанной реакции можно открыть и тринитросоединения, которые при этом дают кроваво-красное окрашивание.

В качес
применяют
производны
Для об
эфиром, а
рителя пр
Налич

ливают сле
срезы с исс
помещают
1—2 капли
стекла, или
15 минут с

Пары бр
ствие чего
зации, ясно
Цвет этого
ного.

Налич
ческому дл
ся при всп
ду пальцам

Сх

При исс
к какому
ному.

Вид по
ального ос
личии дан
рабатываю
даются (о
зерна под
исследуют
часть. Для
ный раство
а осадок н

Для оп
изменяютс
цию с ди
нием реак
сле вспыш

В качестве стабилизаторов, как уже отмечалось, применяют главным образом дифениламин и некоторые производные мочевины (централиты).

Для обнаружения стабилизаторов порох извлекают эфиром, а с полученной вытяжкой по удалении растворителя проводят следующие реакции (табл. 13).

Наличие флегматизации пороха устанавливают следующим образом: готовят поперечные срезы с исследуемых зерен, срезы на предметном стекле помещают в кристаллизатор, в котором находится 1—2 капли брома или в углубление другого предметного стекла, или же на маленькое часовое стеклышко. Через 15 минут срезы рассматривают под микроскопом.

Пары брома действуют на срез зерен пороха, вследствие чего наружный слой их, подвергшийся флегматизации, ясно отличается по цвету от остальной массы. Цвет этого слоя обычно бывает от желтого до красного.

Наличие камфары устанавливают по специфическому для нее запаху, который отчетливо ощущается при вспышке зерен пороха или при растирании между пальцами полученной из них эфирной вытяжки.

Схема исследования порохов

При исследовании пороха вначале устанавливают, к какому виду он относится: к дымному или бездымному.

Вид пороха иногда устанавливают путем его визуального осмотра (по форме зерен и по цвету). При наличии данных, указывающих на дымный порох, его обрабатывают горячей водой, при этом зерна его распадаются (отличие от бездымного пороха). Распавшиеся зерна подвергают химическому исследованию, при этом исследуют отдельно и раствор, и нерастворившуюся часть. Для определения дымного пороха отфильтрованный раствор исследуют на нитрат-ион и на ион калия, а осадок на серу и уголь.

Для определения бездымного пороха (зерна его не изменяются от действия горячей воды) проводят реакцию с дифениламином, пробу на вспышку с применением реакции Грисса и микроскопирование остатка после вспышки.

Таблица 13

Обнаружение стабилизаторов в бездымном порохе

Воспроизведение реакции	Дифенил- амин	Центра- литы	Асиммет- ричная дифенил- мочевина (акардит, стабилит)	Симмет- ричная дифенил- мочевина
<p>Реакция азотной кислотой</p> <p>К остатку после удале- ния эфира прибавляют 1— 2 мл 80% серной кислоты и 2—3 капли 10% азотной кислоты или раствора ее соли</p>	Синее окраши- вание	Крас- ное окра- шивание	Акар- дит ок- рашива- вания не дает	Данных нет
<p>Реакция с азоти- стой кислотой</p> <p>Проводится так же, как и реакция с азотной кисло- той, но вместо нее добав- ляется нитрит натрия</p>	Синее окраши- вание	Светло- красное окраши- вание	Никакого окра- шивания не появ- ляется	
<p>Реакция двуокисью свинца</p> <p>Остаток по удалении эфира растворяют в 1—2 мл, концентрированной серной кислоты, а затем добавля- ют несколько кристалликов двуокиси свинца</p>	Зеленое окраши- вание, перехо- дящее при на- гревании в синее	Красное окраши- вание, перехо- дящее при на- гревании в корич- невое, а затем исчезаю- щее	Желтое окраши- вание, перехо- дящее при наг- ревании в олив- ковое	Корич- нево- красное окраши- вание
<p>Реакция Диверня</p> <p>Остаток по удалении эфи- ра растворяют в 95° вин- ном спирте, добавляют хлорной воды</p>	Розовое с фиоле- товым оттен- ком	Данных не имеется		

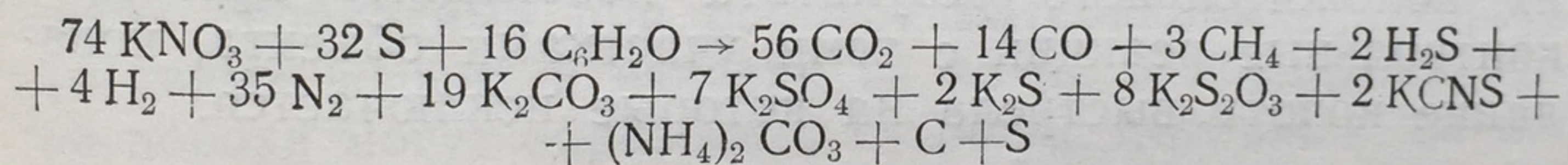
Для сравнительного исследования порохов или для установления их группы (пироксилиновые или нитроглицериновые) проводят определение входящих в них стабилизаторов (дифениламин и централиты), а также составных частей нитроглицериновых порохов (нитроглицерина и динитротолуола).

§ 4. Химическое исследование при установлении расстояния выстрела

Как известно, одним из признаков выстрела с близкого расстояния является наличие в зоне прилегающей к входному отверстию так называемой копоти выстрела, а при бездымном порохе и зерен его¹. Копоть выстрела в зависимости от вида пороха имеет различный состав².

Обнаружение копоти выстрела дымным порохом

Реакция взрывчатого превращения дымного пороха, протекающая в канале ствола оружия, идет грубо приближенно (по Г. Касту) по следующему уравнению:



В состав копоти выстрела дымного пороха в основном входят несгоревшие частицы угля, остатки селитры и твердые продукты взрывчатого превращения пороха — карбонат калия (углекислая щелочь), сульфид и сульфат калия и ряд других веществ.

Для обнаружения частиц угля производят микроскопическое исследование объекта, как это указано на

¹ Копоть может отлагаться и на расстоянии 200—400 м и более при выстрелах из оружия, рассчитанного под винтовочный и промежуточный патрон (винтовка, карабин, пулемет) в тех случаях, когда между слоями одежды или между одеждой и кожными покровами имеется промежуток 0,5—1 см, при этом копоть в виде кольца, шириной до 1 см находится не на первом пробиваемом пулей слое, а всегда на втором и последующих слоях (феномен И. В. Виноградова).

² Иногда для стрельбы из охотничьего огнестрельного оружия применяют смесь дымного и бездымного порохов. В этих случаях копоть выстрела будет иметь соответствующий состав и вид.

стр. 150. Для этого из тканей одежды берут отдельные нити ее, а при других материалах производят соскобы с отдельных участков, прилегающих к предполагаемому огнестрельному отверстию. Нити и полученные соскобы помещают на предметные стекла в капле воды и рассматривают под микроскопом.

Для обнаружения карбонат-, сульфид-, сульфат- и нитрат-ионов и иона калия производят соскобы с отдельных участков, прилегающих к предполагаемому огнестрельному отверстию в радиусе видимой зоны окопчения, а при отсутствии таковой (при темных или загрязненных объектах) в радиусе 10—12 см, минуя при этом ободок обтирания (отступя 1,5—2 мм от края), так как он образуется и при выстрелах с дальнего расстояния и состоит из тех же элементов, что и копоть выстрела.

Соскобы заливают возможно малым количеством дистиллированной воды, полученную вытяжку фильтруют и с ней проводят реакции на углекислую щелочь с фенолфталеином на ион калия, на нитрат-, сульфид- и сульфат-ионы (см. 110 стр., 146—150).

При проведении вышеуказанных реакций в случае их положительного результата необходимо проводить контрольные реакции с теми участками объекта, попадание копоти выстрела на которые исключается.

Оценка реакций на копоть выстрела дымного пороха

1. Положительные результаты исследования на карбонат калия, сульфиды, сульфаты, нитраты и на частицы угля указывают на наличие копоти выстрела дымного пороха.

2. Сульфиды могут и не обнаруживаться в копоті выстрела, так как они быстро окисляются. Конечным продуктом окисления сульфидов являются сульфаты.

3. Обнаружение только частиц угля еще не указывает на наличие копоти выстрела, так как уголь широко распространен в природе. Частицы угля могут рассматриваться в качестве составной части копоти выстрела только в тех случаях, когда эти частицы находятся на исследуемом объекте во внедрившемся состоянии, но не расположены на поверхности.

4. Наличие только нитратов также не указывает на наличие копоти выстрела, ввиду того что они также широко распространены в природе.

При оценке результатов химического исследования имеет, таким образом, значение совокупность всех реакций.

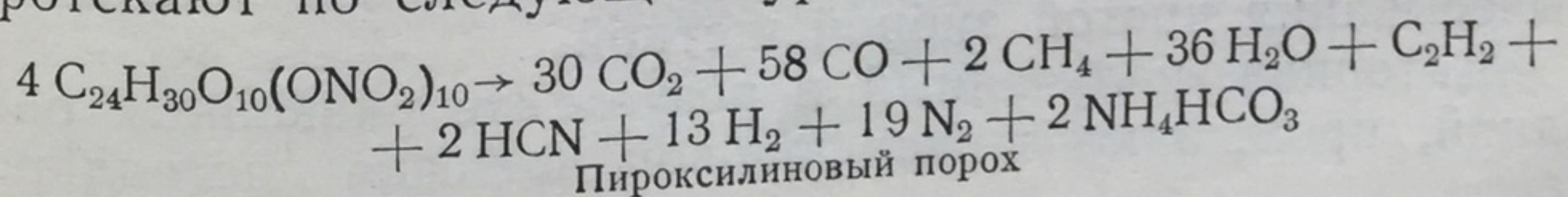
Обнаружение зерен бездымного пороха (сохранивших свою форму)

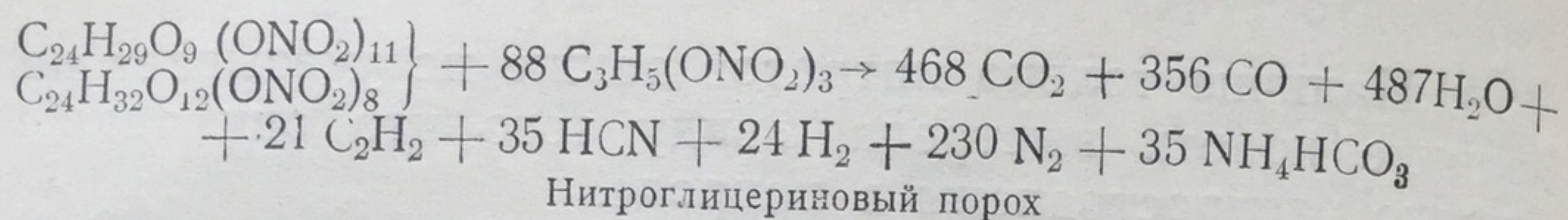
Зерна пороха в зависимости от расстояния выстрела и от характера материала, на который они попадают, могут сильно внедряться в поражаемую цель или находиться на ее поверхности в слабо приставшем к ней состоянии. Так, в кожу человека и в различные кожаные изделия зерна пороха могут внедряться так глубоко, что при визуальном осмотре иногда их бывает трудно обнаружить.

Для нахождения зерен пороха участки материала, прилегающие к предполагаемому огнестрельному отверстию, тщательно просматривают сначала с помощью простой лупы, а затем бинокулярной. Особая тщательность необходима при осмотре материалов с ворсом (меховых вещей) и изделий из кожи; в последних зерна пороха могут образовать глубокие царапины, на дне которых они могут и находиться. Обнаруживаемые, похожие на зерна пороха полупрозрачные желтоватые или беловатые частицы в виде цилиндров с закругленными концами, пластинок, желобков и т. п. извлекают при помощи препаровальной иглы, промывают в фарфоровой чашечке дистиллированной водой для удаления растворимых в ней соединений, мешающих дальнейшему исследованию. Промытые частицы исследуют далее, как указано на стр. 150.

Обнаружение копоти выстрела бездымным порохом

Реакции взрывчатого превращения бездымных порохов в канале ствола оружия приближенно (по Касту) протекают по следующим уравнениям:





Как видно из приведенных реакций, при взрывчатом превращении бездымных порохов не происходит образования окислов азота, однако в канале ствола оружия их неоднократно обнаруживали (А. И. Коган, Т. И. Барабаш и др.).

Копоть бездымного пороха может содержать в своем составе: 1) различной величины обгоревшие зерна пороха; 2) продукты сгорания ударного состава (соединения свинца, сурьмы и ртути); 3) частицы металла, механически отделяемые с материала гильзы, оболочки и сердечника пули (медь, цинк и свинец, а при мельхиоровой оболочке и никель); 4) частицы фольги, прикрывающей ударный состав в капсюле-воспламенителе (олово).

Копоть выстрела современных бездымных порохов может содержать и частицы угля, но в очень малом количестве по сравнению с копотью дымного пороха.

Определение копоти бездымного пороха заключается или в установлении ее основных компонентов — обгоревших зерен пороха и металлов (из которых в настоящее время при проведении экспертиз открывают химическим способом медь, никель, свинец и сурьму), или в открытии азотистой кислоты как составной части остатков зерен пороха, или, наконец, в получении отпечатков зерен пороха (по входящим в их состав нитри-там) на фотобумаге. Определение же угля в копоти современных видов бездымного пороха является нецелесообразным, так как уголь не является постоянной составной частью копоти.

И. С. Балагин рекомендует в копоти выстрела устанавливать еще и наличие дифениламина по предложенной им методике, приведенной на стр. 170.

Для обнаружения обгоревших зерен пороха с участков, прилегающих к предполагаемому входному огнестрельному отверстию, производят, минуя так называемый ободок обтирания, соскоб с помощью скальпеля или вычесывания чистой зубной щеткой.

Материал, полученный в результате указанных операций, промывают в фарфоровой чашечке дистиллиро-

ванной водой до тех пор, пока капля промывной воды не будет давать синего окрашивания с раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте. Промытый материал просушивают на водяной бане и после предварительного удаления из него ворса ткани (при исследовании одежды), могущего мешать наблюдению за результатами реакции, прибавляют раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте. Частицы, которые будут давать синее окрашивание с указанным реактивом, вынимают из раствора с помощью препаровальной иглы и исследуют так же, как и зерна пороха; проводят пробу на вспышку, микроскопическое исследование остатка после вспышки и реакции с дифениламином и реактивом Грисса (см. стр. 151).

Обнаружение металлов в копоти выстрела можно производить следующими методами: 1) полумикрометодом; 2) дробным методом¹; 3) электрографическим и диффузнокопировальным методом².

Полумикрометод. Вырезают одну четвертую часть материала, прилегающего к предполагаемому входному отверстию, в радиусе примерно около 10 см, при этом участок, непосредственно находящийся у отверстия (ободок обтирания), не берется. Вырезанный материал разрушают с помощью серной кислоты и пергидроля. Для этой цели исследуемый объект заливают примерно 10 мл 50% серной кислоты и нагревают в фарфоровой чашечке при периодическом прибавлении пергидроля до тех пор, пока жидкость не перестанет темнеть при нагревании ее в течение 10—15 минут без добавления пергидроля. Бесцветную жидкость, полученную в результате разрушения материала, разбавляют троекратным количеством воды, а затем к ней прибавляют $\frac{1}{3}$ объема 96° винного спирта. Если появляется осадок или муть, жидкость центрифугируют. Осадок в центрифужной пробирке промывают 1% серной кислотой, затем спиртом до нейтральной реакции, а потом растворяют в возможно малом количестве горячего 30% раствора ацетата аммония. В этом растворе обнаруживают ион свинца.

¹ Дробный метод обнаружения металлов в копоти выстрела разработан в 1956 г. Л. С. Бушуевой и нашел уже применение при производстве экспертиз в ряде лабораторий.

² Электрографический метод обнаружения металлов в копоти выстрела был предложен в 1957 г. И. С. Балагиным.

Каплю раствора помещают для этого на предметное стекло и прибавляют к ней каплю раствора хромпика. В присутствии иона свинца выпадает желтый осадок.

К другой капле раствора, помещенной также на предметное стекло, прибавляют несколько капель разведенной серной кислоты. Появляется белая муть или осадок сульфата свинца, растворимые в едких щелочах.

К третьей капле прибавляют сероводородной воды. Появляется черный осадок или черное окрашивание сульфида свинца.

Жидкость по отделении находящегося в ней осадка нагревают для удаления спирта, после чего жидкость разбавляют равным количеством дистиллированной воды и насыщают сероводородом. В случае только потемнения жидкости ее помещают (в пробирке) в горячую водяную баню на 4—5 минут, а затем вновь насыщают сероводородом. В результате указанной операции, находившиеся в растворе сульфиды сурьмы и меди выпадут в осадок. Этот осадок отделяют путем центрифугирования, промывают вначале сероводородной водой, а потом 1 н. раствором хлорида аммония до слабокислой реакции; затем осадок обрабатывают возможно малым количеством 5% раствора едкой щелочи при нагревании в кипящей водяной бане — при этом сульфид сурьмы перейдет в раствор в виде тиосоли, а сульфид меди будет в осадке. Нерастворившийся в едкой щелочи осадок обрабатывают горячей азотной кислотой с удельным весом 1,2. Азотнокислый раствор выпаривают на водяной бане досуха; остаток растворяют в возможно малом количестве горячей воды и в полученном водном растворе открывают ион меди (см. стр. 161—162).

Щелочной раствор выпавшего от сероводорода осадка подкисляют соляной кислотой, появившийся осадок отделяют, обрабатывают при нагревании в водяной бане 10 каплями соляной кислоты с удельным весом 1,19 — сульфиды сурьмы и олова при этом растворяются, а мышьяка нет. С солянокислым раствором проводят реакции на ион сурьмы с родамином В, метиловым фиолетовым и хлоридом цезия (см. стр. 161).

Дробный метод обнаружения металлов. Вырезают прилегающий к отверстию участок ткани в виде сектора радиусом 3—4 см и равный по площади четверти круга. Из вырезанного кусочка затем удаляют непосред-

ственно прилегающую к отверстию полоску ткани (ободок обтирания) шириной около 2 мм. Вырезанный участок ткани крупно измельчают, заливают горячей 18% соляной кислотой и нагревают на небольшом пламени до начала кипения жидкости, помешивая последнюю стеклянной палочкой.

При обработке материала, загрязненного кровью, добавляют несколько капель перекиси водорода с целью более полного извлечения металлов, а нагревание жидкости ведут до прекращения выделения пузырьков газа. Полученную солянокислую вытяжку профильтровывают через небольшой беззольный фильтр, смоченный 18% раствором соляной кислоты. Фильтр и находящиеся на нем куски ткани промывают 5—6 каплями горячей соляной кислоты. Солянокислую вытяжку соединяют с промывной жидкостью, охлаждают до комнатной температуры и исследуют на ионы сурьмы, меди и свинца.

1. Солянокислую вытяжку в количестве 2—3 капель помещают в фарфоровую чашечку, куда затем вносят несколько кристалликов нитрита натрия. Находящиеся в реакционной смеси окислы азота удаляют путем помещения в нее раскаленной платиновой иглы или продуванием воздуха. Затем в чашечку вносят 1—2 капли 0,05% раствора родамина В в 15% растворе хлорида калия в 2 н. соляной кислоте. Параллельно с проводимой реакцией ставят контрольную реакцию, при которой вместо исследуемой вытяжки берут 2—3 капли 18% соляной кислоты. При ионе сурьмы в испытуемой жидкости выпадает фиолетовый осадок или появляется окрасивание такого же цвета. Контрольная жидкость бурлит и имеет розовато-оранжевый цвет. Ионы ртути, золота и таллия дают окраску, сходную с ионом сурьмы. Чувствительность реакции 0,5 γ сурьмы в пробе.

2. Половину оставшейся солянокислой вытяжки выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в 1—2 каплях 10% уксусной кислоты. Полученный раствор с помощью тонкого капилляра переносят на фильтровальную бумагу, пропитанную 1% водно-спиртовым раствором салицилальдоксима. В присутствии меди образуется светлый зеленовато-желтый осадок, почти не различимый на бумаге. Для выявления этого осадка его обрабатывают 1 каплей 10% раствора фторида натрия (для устранения маскирующего действия

железа путем перевода его в устойчивый растворимый комплекс), а затем наносят 1 каплю 30% раствора желтой кровяной соли. При наличии иона меди появляется красновато-коричневое окрашивание, которое становится более отчетливым при высушивании бумаги.

3. Другую часть солянокислой вытяжки выпаривают в фарфоровом тигле на небольшом огне или на кипящей водяной бане досуха. Остаток нагревают на пламени горелки до красного каления дна тигелька, охлаждают до комнатной температуры, обрабатывают 3 каплями буферного раствора с рН 2,8, после чего добавляют 1 каплю 0,2% свежеприготовленного водного раствора родизоната натрия. В присутствии иона свинца появляется красно-фиолетовое окрашивание, такое же окрашивание в данных условиях могут давать ионы бария и стронция. Окрашенную жидкость переносят на фильтровальную бумагу и на получившееся пятно наносят каплю 10% раствора сульфата натрия, в присутствии иона свинца красно-фиолетовое окрашивание сохраняется, а в присутствии ионов бария и стронция исчезает. Состав буферного раствора: 15 г винной кислоты и 19 г натриевой соли ее в 1 л воды.

При применении изложенной методики к ряду окрашенных тканей (черных и темно-синих) солянокислая вытяжка может получаться окрашенной, что затрудняет обнаружение ионов сурьмы и меди. Обесцвечивание полученной окрашенной вытяжки в некоторых случаях может быть достигнуто нагреванием до кипения с персульфатом аммония, при этом остающееся слабо-желтое окрашивание жидкости обнаружению ионов сурьмы и меди не мешает.

При обесцвечивании жидкости персульфатом аммония происходит перевод сурьмы в пятивалентное состояние (Sb^{+5}), и реакция с родамином В в таком случае не получается, так как эту реакцию дает лишь соединение сурьмы в виде $SbCl_6$. Поэтому проведению реакции с родамином должно предшествовать восстановление сурьмы, что производится путем помещения кусочка металлического магния или же прибавлением 1—2 капель 15% раствора хлористого олова в исследуемый раствор.

Исследуемые объекты могут содержать некоторые металлы, которые попадают на них случайно или ока-

зываются введенными со специальной целью. Так, например, иногда при окраске тканей в качестве протравы или для закрепления красителя на волокне применяют соединения меди, сурьмы, хрома и других металлов. Поэтому при обнаружении металлов по полумикро- и дробному методам необходимо проводить контрольное исследование тех участков материала, куда попадание копоти выстрела исключено.

Одной из составных частей зерен пороха являются нитриты. Нитриты находятся в копоти выстрела бездымного пороха главным образом в связанном состоянии в виде составной части нитроклетчатки. Их определяют по реакции образования азокрасителя (реакция Люнгенса). При этом нитрит предварительно переводят в свободное состояние¹.

Для обнаружения нитритов участки объекта, на которых предполагают наличие копоти выстрела, обтирают ватным тампоном, смоченным 5% спиртовым раствором едкого кали, или из этих участков делают вырезки или, наконец, производят соскобы. Полученные вырезки, соскобы или тампоны со снятым налетом помещают в стеклянную колбочку, заливают указанным раствором едкого кали, колбочку с содержимым закрывают пробкой с восходящим холодильником и нагревают на водяной бане в течение 2—3 часов. Затем жидкость из колбочки сливают, отфильтровывают и прибавляют к ней равное количество 30% уксусной кислоты и 0,5 мл реактива Люнгенса. В присутствии нитритов появляется красное окрашивание.

В связи с распространением нитритов в природе (в почве и воде) необходимо при обнаружении их проводить контрольное исследование тех участков объекта, на которых копоти выстрела не должно быть.

Приготовление реактива Люнгенса: 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 мл 30% раствора уксусной кислоты (раствор № 1), 0,1 г α -нафтиламина отдельно растворяют в 20 мл кипящей воды. Полученный раствор α -нафтиламина смывают с нерастворившегося осадка его и смешивают с 150 мл 30% уксусной кислоты (раствор № 2). Полученные растворы № 1 и 2 для проведения реакции сливают вместе.

¹ В исследуемом материале нитриты могут находиться и в свободном состоянии; для исключения наличия их из части объекта получают водную вытяжку, с которой проводят реакцию образования азокрасителя.

Для обнаружения копоти выстрела путем получения отпечатков зерен пороха (по методу Ф. К. Мейера и Н. Вельнарта) применяют отфиксированную фотобумагу, пропитанную сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином. На эту бумагу (со стороны эмульсии) накладывают объект стороной, подлежащей исследованию, покрывают его сначала сухим тонким материалом (полотенце, платок), а затем полотенцем, слегка смоченным 10% раствором уксусной кислоты, и поверх еще сухим полотенцем, по которому производят проглаживание не слишком горячим утюгом (нагретым примерно до 150°) в течение 10 минут. Под влиянием термического воздействия происходит разложение зерен пороха, в основном обгоревших, с выделением азотистой кислоты, которая диазотирует сульфаниловую кислоту с образованием диазосоединения, дающего с α -нафтиламином азокраситель красного цвета. В результате описанной реакции те участки бумаги, которые соприкасались с зернами пороха, будут окрашены в красный цвет, благодаря чему происходит не только обнаружение зерен пороха, но и определение их расположения, чего при других методах не достигается.

Недостатком метода является, во-первых, трудность в подборе такой бумаги, которая при ее употреблении не меняла бы цвета, во-вторых, при окрашенных объектах их красители могут переходить на фотобумагу и мешать исследованию и, в-третьих, метод применяют лишь в случаях неполного сгорания зерен пороха.

Приготовление бумаги. Нормальную глянцевую фотобумагу обрабатывают раствором гипосульфита для удаления бромида серебра, а затем тщательно промывают и высушивают. Перед употреблением отфиксированную фотобумагу на 10 минут помещают в 0,5% раствор сульфаниловой кислоты в 10% уксусной кислоте. После этого поверхность бумаги просушивают сначала чистой фильтровальной бумагой, а затем в сушильном шкафу при температуре не выше 80° . После этого бумагу быстро проводят через 0,5% раствор α -нафтиламина в 10% уксусной кислоте, после чего высушивают также фильтровальной бумагой и в сушильном шкафу при температуре не выше 80° . В заключение бумагу для придания ей нужной жесткости погружают на несколько минут в метиловый спирт и сушат при температуре 80° . Хотя бумага сохраняет свои свойства в течение нескольких недель, ее лучше готовить перед употреблением.

Электрографический метод является методом оттисков и заключается в том, что ионы металлов, находя-

щихся на смоченном электролитом материале, под влиянием электродвижущей силы переходят на отфиксированную фотобумагу, которую накладывают на исследуемый объект.

Для получения оттиска металлов объект смачивают соответствующим электролитом (для свинца и железа — 20% уксусной кислотой, а для меди, никеля и кобальта — 10% раствором аммиака), покрывают с обеих сторон листами отфиксированной и хорошо промытой фотобумаги (эмульсией внутрь), смоченными тем же электролитом, а затем помещают между двумя тонкими пластинчатыми электродами из алюминия; последние снаружи прикрывают пластинками изолятора (из эбонита или из резины). Исследуемый материал должен плотно соприкасаться с фотобумагой, что достигается с помощью винтового пресса. К электродам собранного указанного способом прибора подводят от двух батареек карманного электрического фонаря или от аккумулятора соответствующего напряжения постоянный ток напряжением 4—6 в.

Пропускание электротока длится $1\frac{1}{2}$ —2 минуты, после чего фотобумагу вынимают и для проявления металлов обрабатывают соответствующими реактивами. По данным автора метода, металлы в основном будут находиться на листе бумаги, лежащем со стороны катода; на другой же лист бумаги они могут попасть лишь в результате диффузии.

Для выявления оттисков металлов пользуются теми же реактивами, которые применяют и при диффузно-копировальном методе.

Диффузно-копировальный метод, так же как и электрографический, является методом оттисков, выявляющим металлы, но в отличие от последнего не требует специального оборудования и может быть применен при наличии соответствующих реактивов в любых условиях. С помощью этого метода можно выявлять на различных поверхностях медь, никель, кобальт, железо (двух- и трехвалентное) и свинец. Для выявления указанных металлов требуются следующие реактивы: 10% водный раствор аммиака, 25% раствор уксусной кислоты, 0,5% спиртовой раствор рубеноводородной кислоты, раствор α -нитрозо- β -нафтола и отфиксированная фотобумага.

Приготовление раствора α -нитрозо- β -нафтола: 1 часть реактива растворяют при нагревании в 20 мл воды с добавлением 1 мл 2 н. раствора едкого натра. Полученный раствор фильтруют, а затем разводят до 200 мл водой.

Реактив нестойкий и готовится перед употреблением. Годен в течение 8 часов после изготовления.

Приготовление отфиксированной фотобумаги. Фотобумагу для удаления находящегося в ней галлоидного серебра обрабатывают в течение 5 минут при красном свете 20% водным раствором тиосульфата, а затем промывают 10—15 минут проточной водой и высушивают. Пригодность отфиксированной фотобумаги для обнаружения тех или иных металлов проверяют путем действия на нее после размачивания в растворе аммиака или уксусной кислоты соответствующих проявляющих реактивов: рубеоноводородной кислотой, α -нитрозо- β -нафтолом или родизонатом натрия; при этом бумага изменяться не должна.

Для выявления меди, никеля и кобальта отфиксированную фотобумагу помещают на 3—5 минут в ванночку с 10% раствором аммиака, а затем плотно прижимают со стороны эмульсии к исследуемому материалу и помещают вместе с ним на 5 минут под пресс. По истечении указанного времени бумагу снимают с объекта, накладывают на эмульсионный ее слой фильтровальную бумагу, которую затем смачивают 0,5% спиртовым раствором рубеоноводородной кислоты. При наличии на исследуемом объекте меди на фотобумаге появляется темно-зеленое окрашивание; при наличии никеля — сине-фиолетовое, а кобальта — красно-бурое.

Для выявления железа и меди отфиксированную фотобумагу помещают на 3—5 минут в ванночку с 25% уксусной кислотой, после чего ее так же, как указано выше, прижимают к исследуемому материалу, помещают под пресс, а затем по снятии с объекта на эмульсионную сторону ее наносят при помощи ватного тампона раствор α -нитрозо- β -нафтола. При наличии на исследуемом объекте двухвалентного железа появляется зеленое, трехвалентного — буро-черное, меди — кирпично-красное окрашивание.

Выявление свинца проводят так же, как железа и меди (см. выше), но в качестве проявляющего реактива применяют раствор родизоната натрия, при взаимодействии с которым свинец дает красно-фиолетовое окрашивание.

Указанные методы применяются также для открытия металлов в электрометках и на других объектах.

Примечания. 1. Электрографическим и диффузно-копировальным методами можно получить по несколько отпечатков металла.

2. При помощи этих методов устанавливается не только наличие металлов, но и их расположение на исследуемых объектах.

Оценка методов обнаружения составных частей копоти выстрела бездымным порохом

Наиболее достоверным методом обнаружения копоти выстрела, оправдавшим себя на практике, является метод обнаружения обгоревших зерен пороха и установления наличия металлов как составных частей копоти выстрела.

Методы выявления металлов путем их оттисков имеют то преимущество перед другими методами, что при помощи их не только выявляются металлы, но и устанавливается их расположение. Последнее имеет важное значение, особенно при установлении дистанции выстрела.

Диффузно-копировальный метод выявления металлов на практике является более приемлемым по сравнению с электрографическим, так как для его выполнения не требуется специального оборудования.

Метод получения отпечатков зерен пороха на отфигированной фотобумаге, пропитанной специальными реактивами, так же как и методом оттисков металлов, дает картину распределения копоти выстрела, но наряду с этим имеет большие отмеченные выше недостатки (трудность подбора бумаги, переход красителя объекта на нее и неприменимость при полностью сгорающих порохам).

Полумикрометод и дробный метод обнаружения металлов имеют один существенный недостаток — при помощи их невозможно выявить картину распределения копоти (на темных объектах), но, с другой стороны, при пользовании ими открывается и сурьма, обнаружение которой в данное время методами оттисков металлов не предусматривается.

Метод отщепления азотистой кислоты, с последующим доказательством ее путем образования азокраски, не дает картины распределения копоти выстрела, а при порохах, полностью сгорающих, при помощи его невоз-

можно установить факт близкого выстрела. Поэтому данный метод может являться лишь дополнительным, но не основным.

Схема исследования копоти выстрела

Обнаружение копоти выстрела начинают с установления реакции среды.

Щелочная реакция копоти выстрела указывает на возможное происхождение ее от дымного пороха, а нейтральная или кислая — от бездымного. Для установления наличия копоти выстрела дымного пороха ее исследуют на карбонат калия, сульфиды, сульфаты, нитраты и на уголь; а бездымного — на остатки зерен пороха, на дифениламин и на комплекс металлов.

При обнаружении остатков зерен бездымного пороха по реакции с дифениламином и по пробе на вспышку с образованием характерного ячеистого остатка исследование на металлы, как на признак пороховой копоти, является необязательным.

Положительная реакция только с дифениламином (без получения после вспышки остатка ячеистого строения) не является доказательством обнаружения копоти выстрела бездымного пороха; в этих случаях проводят обязательное исследование на комплекс металлов.

При отрицательных результатах реакции с дифениламином является обязательным проведение исследования на металлы, как на обычную составную часть копоти выстрела.

Исследование на комплекс металлов проводят также с целью установления примененного при выстреле ударного состава и состава оболочки пули.

Для установления зоны расположения копоти выстрела, особенно на темных объектах, необходимо производить обнаружение металлов методами оттисков (диффузно-копировальным или электрографическим).

§ 5. Химическое исследование при установлении входного отверстия

К числу признаков входного огнестрельного отверстия, определяемых химическим исследованием, принадлежит копоть выстрела, находящаяся в зоне, при-

легающей
обтирания,
отверстия
оружия пу
По коп
отверстие
кольцу об
ния.

При ус
деляют ко
ния (по м
фе), а за
вергают и

Обнар
пороха по
нительны
лучшем
которые
как прав

Метал
за малог
ным ме
графичес

§ 6. в кана

Приз
чие в к
который
ха имее
что и с
признак
ляются

¹ На
счет оме
² Зе
рожном
тировке
пертизу
и осмот

легающей к этому отверстию, и так называемый ободок обтирания, представляющий собой отложение на краях отверстия копоти выстрела, уносимой из канала ствола оружия пулей на ее оболочке.

По копоти выстрела возможно установить входное отверстие при выстрелах с близкого расстояния, а по кольцу обтирания — при выстрелах с любого расстояния.

При установлении входного отверстия сначала определяют копоть выстрела за пределами ободка обтирания (по методике, изложенной в предыдущем параграфе), а затем в случае отрицательных результатов подвергают исследованию и ободок обтирания.

Обнаружение в ободке обтирания обгоревших зерен пороха по реакции с дифениламином является затруднительным; при этой реакции наблюдается появление в лучшем случае лишь отдельных синих точек, извлечь которые из раствора для дальнейшего исследования, как правило, не удастся.

Металлы, входящие в состав ободка обтирания, из-за малого их количества могут быть обнаружены дробным методом, диффузно-копировальным или электрографическим методами.

§ 6. Химическое исследование для установления в канале ствола оружия признаков произведенного из него выстрела

Признаком произведенного выстрела является наличие в канале ствола оружия так называемого нагара, который в зависимости от вида использованного пороха имеет различный состав и содержит те же вещества, что и соответствующая копоть выстрела¹. Кроме того, признаком бывшего выстрела бездымным порохом являются обычно остающиеся в канале ствола его зерна²,

¹ Нагар содержит больше металлов, чем копоть выстрела, за счет омеднения и освинцевания канала ствола.

² Зерна пороха в канале ствола держатся слабо и при неосторожном обращении с оружием (при осмотре, изъятии и транспортировке) могут быть потеряны. Поэтому при направлении на экспертизу отверстие ствола необходимо закрывать ватным тампоном и осмотр оружия производить с осторожностью.

а также остатки дифениламина¹, применявшегося в качестве стабилизатора.

Наличие в канале ствола оружия ртути также является признаком того, что данное оружие после выстрела из него чистке не подвергалось (А. Ф. Бондарев). Другим давно известным признаком является наличие в канале ствола² смазки.

Для обнаружения следов выстрела канал ствола исследуемого оружия протирают ватным или марлевым тампоном, предварительно проверенным на отсутствие тех веществ, которые подлежат обнаружению. С полученным налетом на тампоне проводят соответствующие реакции на составные части копоти выстрела дымного и бездымного порохов по методике, приводимой на стр. 155 и 157.

Установление наличия в нагаре дымного пороха карбонатов и сульфидов (сероводорода) И. С. Балагин предложил проводить в специальных приборах³.

Найденные в канале ствола оружия зерна пороха перед их исследованием следует кратковременно обработать хлороформом для удаления с них смазки, которая будет мешать проведению реакции с дифениламином.

Для обнаружения дифениламина в копоти выстрела из исследуемой ткани делают вырезку в виде сектора площадью 3—4 см², которую помещают в пробирку, заливают 2 мл этилового спирта и нагревают в течение 15 минут на водяной бане. Полученную вытяжку фильтруют, а затем к ней прибавляют несколько капель реактива — диазосульфаниловой кислоты. При наличии в исследуемой вырезке ткани ди-

¹ Производить исследование на дифениламин предложил И. С. Балагин и для этой цели им разработана приводимая в руководстве методика.

² Канал ствола вначале обрабатывают щелочной смазкой, а потом оружейной. Основной составной частью обеих смазок является минеральное масло. Для обнаружения щелочной смазки ее растворяют в хлороформе, взбалтывают с водой, а затем прибавляют каплю спиртового раствора фенолфталеина. При щелочной смазке водный слой приобретает малиново-красное окрашивание, а при оружейной остается бесцветным.

³ Описание методики и фотографии приборов принадлежат И. С. Балагину.

фениламина появляется фиолетово-красное окрашивание. Результаты реакции наблюдаются в течение суток.

Анилин дает с диазосульфаниловой кислотой желто-розовое окрашивание.

Приготовление диазосульфаниловой кислоты: 1 г сульфаниловой кислоты смешивают с 15 мл воды, нагревают до кипения, затем прибавляют по каплям 20% раствора соды для перевода кислоты в растворимую соль. Полученный раствор фильтруют, фильтрат подкисляют концентрированной серной кислотой, при этом сульфаниловая кислота вновь выпадает в свободном виде в осадок. Смесь охлаждают, диазотируют (при обязательном охлаждении) путем добавления к ней по каплям 10 мл 5% раствора нитрита натрия и в течение часа периодически помешивают. Полученный мелкозернистый осадок диазосульфаниловой кислоты отделяют, промывают дистиллированной водой и растворяют в концентрированной серной кислоте, прибавляя ее по каплям (в случае фильтрования осадок перед растворением снимают с фильтра). Раствор должен быть бесцветным.

Для обнаружения смазки канал ствола протирают чистым марлевым или ватным тампоном, из которого затем «снятую смазку» извлекают эфиром. Снятие смазки из канала ствола должно производиться с учетом, что после выстрела она может находиться в магазинной коробке и у дульного среза. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре и остаток исследуют в ультрафиолетовых лучах ртутно-кварцевой лампы; если в остатке находится минеральное масло (смазка), то он приобретает голубую флуоресценцию. После этого остаток смывают спиртовым раствором едкой щелочи в пробирку, закрытую пробкой с проходящей через нее стеклянной трубкой (воздушный холодильник), и помещают на 10—15 минут в горячую водяную баню. Затем содержимое пробирки переливают в фарфоровую чашечку, выпаривают на водяной бане досуха, остаток обрабатывают горячей водой. При минеральном масле на поверхности жидкости будет находиться маслянистый слой или отдельные блестки. При остывании воды жидкость взбалтывают в делительной воронке с эфиром. Отстоявшийся эфирный слой отделяют, помещают в чашечку и испаряют. При смазке в остатке наблюдается маслянистый остаток, приобретающий в ультрафиолетовых лучах голубую флуоресценцию.

Для обнаружения карбонатов в пороховом нагаре часть исследуемого порохового нагара помещают

в прибор для поглощения газов (рис. 36) и смешивают с 2 каплями 10% нейтрального на лакмус раствора перекиси водорода. Прибор закрывают пробкой с двумя отверстиями, в которые вставлены стеклянная палочка с шариком и изогнутая пипетка. В изогнутое колено пипетки налито небольшое количество 10% раствора серной кислоты, а на шарик стеклянной палочки помещена капля щелочного раствора фенолфталеина (раствор готовят смешиванием 2 мл 0,5% спиртового раствора фенолфталеина, 1 мл 0,5% раствора углекислого натрия и 10 мл воды). С помощью резинового колпачка раствор серной кислоты вытесняют из изогнутого колена пипетки на исследуемую пробу. В случае присутствия в пробе углекислых солей выделяющийся угольный ангидрид обесцвечивает раствор фенолфталеина.

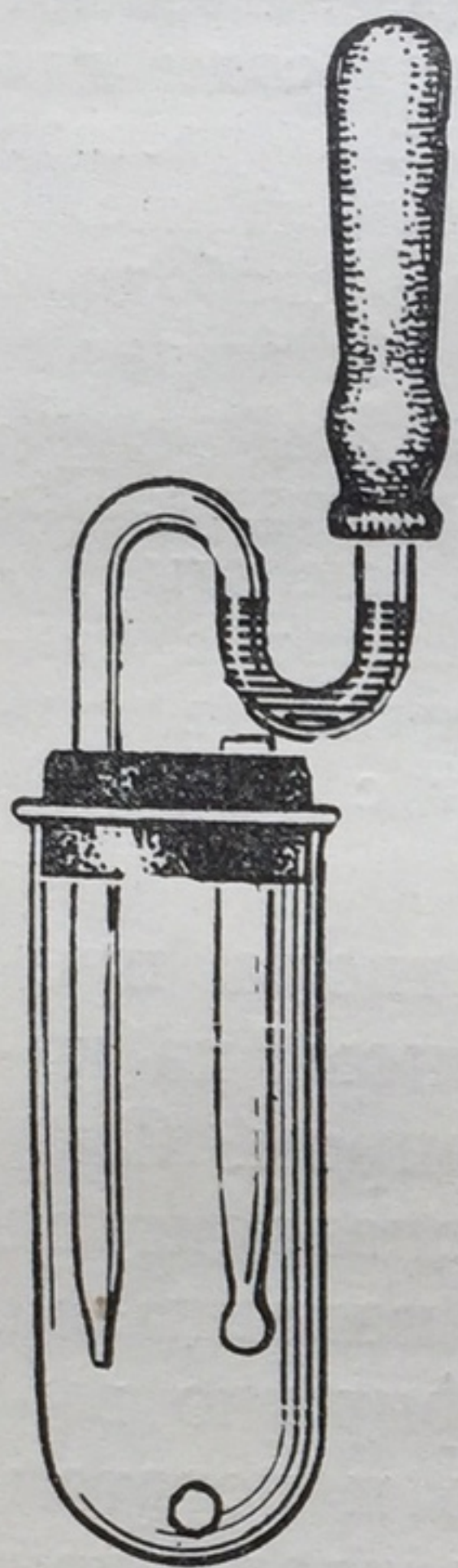


Рис. 36. Прибор для обнаружения карбоната

Для обнаружения сероводорода в пороховом нагаре в гильзу прибора для открытия газов (рис. 37) помещают часть исследуемого порохового нагара. На стеклянный крючок, вделанный в пробку, надевают влажную уксусно-свинцовую индикаторную бумагу, а в изогнутое колено пипетки набирают 10% раствор хлористоводородной кислоты. С помощью резинового колпачка раствор кислоты вытесняют на исследуемую пробу. В присутствии сернистых соединений индикаторная бумага окрашивается в светлорыжий цвет. Окрашивание наступает не сразу.

§ 7. К вопросу установления давности выстрела

Для установления давности выстрела предложен ряд методов, которые в силу их необъективности не могут считаться научно обоснованными. При установлении времени выстрела дымным порохом предлагают использовать срок сохраняемости сероводорода (сульфидов) в канале ствола оружия, изменение вида нагара и состояние стенок канала ствола (Мюллер). Считают, что сероводород (сульфиды) сохраняется в канале ствола 2 часа, а через 2—4 часа он полностью исчезает;

в течение одного дня в канале ствола наблюдаются белые участки сульфата железа — продукта окисления сульфидов; до 2—5 дней нагар в канале ствола бывает влажным; а через 2—5 дней эта влажность исчезает и остаток местами приобретает коричневато-серый цвет; наличие же равномерно распределенного слоя ржавчины указывает, что оружие за последнее время не употреблялось.

При бездымном порохе рекомендуют также пользоваться изменениями, происходящими в нагаре и в канале ствола оружия, при этом указывают, что нагар через 12—14 часов становится влажным, через 2 дня эта влажность исчезает, а через 5 дней местами происходит образование ржавчины.

Приведенные данные, положенные в основу определения давности выстрела, находятся в зависимости от ряда причин, к числу которых относятся и условия хранения оружия. Поэтому приведенные выше изменения не дают эксперту основания разрешать в конкретной форме вопрос о времени произведенного выстрела.

В 1948 г. А. И. Коган и Н. С. Шульгина предложили новый метод определения давности выстрела, произведенного бездымным порохом. Этот метод основан на количественном определении в канале ствола нитритов, которые со временем, по авторам, закономерно исчезают, превращаясь в нитраты. Количество нитритов авторы предлагают определять путем получения азокрасителя; для этого канал ствола оружия следует промывать дистиллированной водой, с которой затем и проводить указанную реакцию.

Описанный метод был проверен сотрудниками Киевского научно-исследовательского института судебной экспертизы, при этом данные, приводимые А. И. Коганом и Н. С. Шульгиной, не подтвердились.

Таким образом, научно обоснованной методики для установления давности выстрела в настоящее время не имеется.

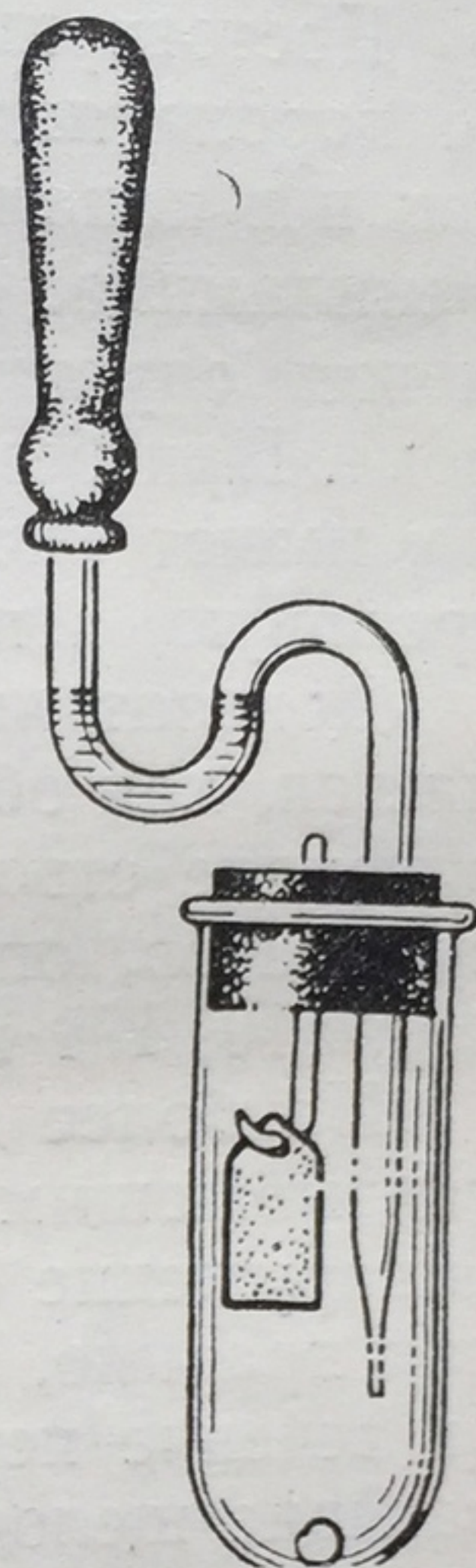


Рис. 37. Прибор для обнаружения сероводорода.

§ 8. Установление вида пороха по копоти выстрела на преграде и по наличию нагара в канале ствола и в гильзе

Достоверным доказательством применения бездымного пороха является нахождение на исследуемых объектах и в канале ствола оружия зерен этого пороха и дифениламина. Реакция копоти выстрела и нагара также может служить указанием на вид использованного пороха. При бездымном порохе копоть и нагар, как правило, имеют кислую реакцию или в крайнем случае нейтральную, а при дымном — резко щелочную.

Доказательством применения дымного пороха является, как обычно считают, наличие в копоти выстрела, в канале ствола и в гильзе сульфидов, карбонатов и сульфатов, определяемых реакциями, приведенными на стр. 110, 171 и 173.

Наиболее достоверным признаком (из приведенных), указывающим на применение дымного пороха, является обнаружение сульфидов, но практического значения они, как правило, не имеют ввиду их быстрого исчезновения (в течение первых двух дней). Карбонаты, обуславливающие щелочную реакцию копоти выстрела и нагара, сохраняются длительное время, но их доказательная сила как признак применения дымного пороха в литературе берется под сомнение; указывается, что продукты разложения некоторых бездымных порохов также имеют щелочную реакцию. Однако встречающиеся в практике бездымные пороха дают продукты взрывчатого превращения кислой реакции, но не щелочной.

Сульфаты как признак использования дымного пороха также могут быть взяты под сомнение; допустимо, что при применении бездымного пороха в копоти выстрела и в нагаре они могут находиться за счет образования их при горении ударного состава (трехсернистой сурьмы). На практике же эти сульфаты при помощи применяемой реакции с хлоридом бария не обнаруживаются.

Практически копоть и нагар бездымного пороха, бесспорно, устанавливают по наличию в них остатков зерен пороха и стабилизатора (дифениламина), а дымного — по наличию карбонатов, сульфатов, а иногда и угля.

При стрельбе из огнестрельного оружия иногда применяют смесь дымного и бездымного порохов. Для уста-

новления использования этой смеси копоть выстрела и нагар исследуют на составные их части (на обгоревшие зерна пороха, дифениламины, карбонаты и сульфаты).

§ 9. Установление использования зажигательной массы спичечных головок в качестве взрывчатого вещества при стрельбе из ручного огнестрельного оружия

Иногда для стрельбы из ручного огнестрельного оружия, преимущественно самодельного, применяют вместо пороха зажигательную массу спичечных головок. В связи с этим может возникнуть необходимость обнаружения в копоти выстрела и в нагаре составных частей этой массы, не изменяющихся при ее сгорании.

Зажигательная масса спичечных головок бывает различного состава, однако они немногим отличаются друг от друга. Масса спичечных головок имеет примерно следующий состав (табл. 14).

При установлении факта использования в качестве взрывчатого вещества зажигательной массы спичечных головок производят исследованием главным образом на ионы марганца, хрома и цинка. С этой целью часть материала с находящейся на ней копотью выстрела или тампон (из чистых тряпок, марли, ваты), которым для снятия нагара протирался канал ствола оружия или гильза, осторожно сжигают в маленьком тигле на пламени горелки. Полученную золу стирают со смесью карбоната натрия (2 части) и нитрата натрия (1 часть) и сплавляют в маленьком тигле. По остывании сплав, который может иметь желтоватое (хром) или зеленовато-голубое (марганец) окрашивание, растворяют в воде, при этом в растворе будет находиться хром в виде хромата и часть марганца в виде Na_2MnO_4 , а в осадке окажутся остальной марганец и цинк.

Несколько капель отделенного от осадка раствора помещают в фарфоровую чашечку, подкисляют серной кислотой до отчетливо кислой реакции, добавляют несколько капель 0,1 н. раствора нитрата серебра, несколько кристаллов персульфата аммония и осторожно нагревают. В присутствии марганца появляется красно-фиолетовое окрашивание.

Остаток раствора сплава подкисляют уксусной кислотой и прибавляют к нему раствор нитрата бария для

Таблица 14

Состав зажигательной массы спичечных головок

№ п/п	Наименование компонентов	Для спичек внутреннего рынка		Для спичек особого качества		Примечание
		на лиг- носульт- фоне	на кост- ном клее	№ 1	№ 2	
1	Бертолетова соль отечественная	53,75	53,0	53,54	53,03	Соотноше- ния взяты для абсо- лютно сухо- го вещества компонента
2	Хромпик	0,19	1,1	1,58	1,32	
3	Пиролюзид ¹	1,80	1,5	1,19	1,90	
4	Сера	5,37	5,5	4,45	5,93	
5	Белила цинковые	4,50	4,5	6,00	4,41	
6	Сурик железный	6,47	7,1	7,91	6,38	
7	Стекло молотое	13,49	16,0	14,64	16,70	
8	Клей мездровый	—	—	10,43	5,38	
9	Клей костный	7,92	11,0	—	5,38	
10	Концентрат со- вершенно су- хой барды	3,93	—	—	—	
11	Каолин	2,58	—	—	—	
12	Гуммитрагакант	—	0,3	0,26	0,27	
	Всего . . .	100	100	100	100	

¹ Пиролюзид (двуокись марганца) в светло окрашенные головки (зеленые, красные) не вводится.

Примечание. При применении пудрированной бертолетовой соли содержание ее уменьшается на 3—4% за счет соответствующего увеличения содержания стекла или сурика.

осаждения хроматов. Выпавший осадок, в котором совместно с хроматом бария может находиться и сульфат его, отделяют от раствора центрифугированием, промывают 1% раствором уксусной кислоты до полного удаления хлоридов, что проверяется реакцией с раствором нитрата серебра в азотнокислой среде. Промытый осадок, не вынимая из пробирки, обрабатывают насыщенным раствором карбоната натрия при нагревании в течение 10—15 минут на кипящей водяной бане. После этого раствор отделяют от осадка, осадок промывают водой, раствор соединяют с промывными водами, выпа-

ривают до небольшого объема и исследуют на хромат-ион.

Каплю исследуемого раствора помещают на предметное стекло, подкисляют уксусной кислотой и прибавляют каплю раствора хлорида бария. Выпадает желтый осадок хромата бария, растворимый в соляной кислоте. Другую каплю раствора помещают также на предметное стекло, подкисляют ее азотной кислотой и прибавляют каплю раствора нитрата серебра. Выпадает красный осадок (или появляется окрашивание) хромата серебра. Остаток раствора подкисляют серной кислотой, прибавляют 2 мл диэтилового эфира и несколько капель перекиси водорода. Смесь взбалтывают. Эфир окрашивается в синий цвет вследствие растворения в нем надхромовой кислоты.

Нерастворившуюся в воде часть сплава обрабатывают при нагревании 10% раствором уксусной кислоты. Раствор в случае наличия в нем осадка или мути центрифугируют, центрифугат отделяют и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в нескольких каплях дистиллированной воды и с водным раствором проводят реакции на цинк (см. стр. 96).

Осадок, не растворившийся в уксусной кислоте, не извлекая из пробирки, обрабатывают 9—10 каплями концентрированной соляной кислоты при нагревании на водяной бане. Полученный солянокислый раствор помещают в фарфоровую чашечку, прибавляют к нему 8—10 капель концентрированной серной кислоты и нагревают на асбестовой сетке до появления тяжелых белых паров серного ангидрида. По остывании остаток растворяют в 1 мл дистиллированной воды, переносят в пробирку, прибавляют к нему 1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра и кристаллы персульфата аммония и нагревают в водяной бане. В присутствии иона марганца раствор приобретает красно-фиолетовое окрашивание вследствие окисления двухвалентного марганца в семивалентный. Реакцию окисления марганца можно проводить и с помощью перйодата. Для этого к исследуемому раствору прибавляют двукратный объем 10% серной кислоты и около 20 мг перйодата калия. Раствор нагревают на кипящей водяной бане 5—10 минут. В присутствии марганца, как и при вышеуказанной реакции, появляется красно-фиолетовое окрашивание.

§ 10. Химическое исследование дроби и картечи

Краткая характеристика дроби и картечи

Дробь по способу ее изготовления бывает двух видов: заводская и самодельная. Самодельную дробь изготавливают путем отлива или обкаткой нарубленных кусков металла (катанка). Заводская дробь представляет собой свинцовые шарики правильной формы диаметром 1,25—5,5 мм; такого же вида шарики, но диаметром больше (5,5 мм) называются картечью. При изготовлении дроби в нее вводят мышьяк для получения шариков более правильной формы и для предупреждения освинцования канала ствола оружия, а в некоторых случаях прибавляют также сурьму для придания дроби большей твердости (каленая дробь).

При выработке дроби не из чистого свинца, а также из его различных изделий, в частности из типографского шрифта, в ее составе могут находиться и другие металлы. Некоторые виды дроби, в основном зарубежные, покрываются сверху медью или никелем.

Для изготовления самодельной дроби и картечи применяют как металлы (свинец, железо и др.), так и сплавы этих металлов. Наиболее доступными сплавами для изготовления самодельной дроби являются баббиты, оловянисто-свинцовые припои, типографские (оловянистые и безоловянистые) сплавы, словолитные сплавы и др. Баббиты в зависимости от их марки состоят из олова (83%), сурьмы (11%), меди (6%) и примесей не более 0,55%, в том числе свинца 0,35%, железа 0,1% и мышьяка 0,1%, или из свинца (64—82,5%), сурьмы (14—18%), меди (1,25—3,25%), примесей железа и мышьяка (не более 0,1% каждого) и других элементов, но в общем количестве не более 0,5%.

Припои оловянисто-свинцовые содержат 24—91% олова, примесей не более 2% (в том числе сурьмы 1,5%) и остальное свинец.

Типографский оловянистый сплав состоит из сурьмы (11—12%), олова (4,2—4,8%), примесей не более 0,1% (цинка, алюминия, железа, меди и никеля) и из свинца (остальное).

Типографские безоловянистые сплавы содержат сурьму (9,5—16%), мышьяк (1—4,5%), примеси (олово,

медь, никель, железо, цинк) 0,2—0,6% и свинец (остальное).

Сплавы словолитные состоят из сурьмы (17—24%), олова (1,8—5,3%), меди (около 1%); есть сплавы без меди и олова, содержащие 0,3—0,5% примесей (в том числе алюминий и цинк) и свинец (остальное).

При поступлении на экспертизу дробы, сохранившей свою форму, сначала производят криминалистическое исследование ее, затем в случае необходимости переходят к сравнительному химическому исследованию. При сравнительном химическом исследовании дробы, в случаях установления ее сходства по качественному составу, необходимо производить и количественное определение, в первую очередь основного ее компонента (свинца). Исследованию следует подвергать отдельные дробинки и в возможно большем количестве, а не среднюю пробу их.

Химическое исследование дробы

Дробины очищают от находящихся на них посторонних веществ, обезжиривают путем обработки органическими растворителями (эфиром, бензином, ацетоном), а затем от этих дробин берут на аналитических весах точные навески в виде стружек в количестве по 0,1 г. Взятую навеску помещают в химический стаканчик емкостью 5 мл и заливают 4—5 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты. Стаканчик с навеской закрывают часовым стеклом и по окончании бурной реакции помещают на горячую водяную баню до полного растворения металла. Затем стекло снимают, а находящиеся на нижней его поверхности капли смывают струей воды в тот же стаканчик. Содержимое стаканчика выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают 5 мл горячей воды. В случае неполного растворения осадка его отделяют центрифугированием, промывают несколько раз горячей водой до отрицательной реакции на ион свинца с серной кислотой. Промытый осадок растворяют в 1 мл соляной кислоты удельного веса 1,19 (раствор № 1) и исследуют на свинец.

Отделенную от осадка жидкость соединяют с промывными водами, помещают в фарфоровую чашечку и прибавлении 10 мл 10% серной кислоты нагревают на ас-

бестовой сетке до появления тяжелых белых паров серного ангидрида, поднимающихся с поверхности жидкости. По остывании остаток в чашечке разбавляют 10 мл дистиллированной воды; затем прибавляют 3 мл 96° винного спирта. На следующий день выпавший осадок сульфата свинца (№ 1) отделяют от жидкости (№ 2) центрифугированием, промывают сначала 1% серной кислотой, а затем 96° винным спиртом до нейтральной реакции промывных вод. Промытый осадок сульфата свинца растворяют в 10 мл 30% горячего раствора ацетата аммония, раствор переносят в мерную колбу на 100 мл, в которую затем добавляют того же раствора ацетата аммония до метки. Полученный раствор разводят водой в другой мерной колбе в 10 раз, затем в нем определяют свинец нефелометрическим способом, для чего в две колориметрические пробирки помещают исследуемого раствора: в одну — 0,3 мл, а в другую — 0,5 мл, после этого добавляют в каждую пробирку 3% раствора ацетата аммония до 5 мл и 1 каплю 10% раствора хромпика. Содержимое пробирок перемешивают и сравнивают со шкалой, приготовленной из стандартного раствора.

Приготовление стандартного раствора: 0,1598 г нитрата свинца растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 10 мл 3% раствора ацетата аммония, а затем в колбу добавляют до метки такой же концентрации раствор ацетата аммония.

Приготовление шкалы: стандартный раствор разводят в мерной колбе в 10 раз 3% раствором ацетата аммония. Затем берут 6 колориметрических пробирок и в каждую из них вводят различные количества разведенного стандартного раствора.

Пробирка	Количество стандартного раствора (в мл)
№ 1	0,1 (0,01 мг свинца)
№ 2	0,2 (0,02 » »)
№ 3	0,25 (0,025 » »)
№ 4	0,3 (0,03 » »)
№ 5	0,35 (0,035 » »)
№ 6	0,4 (0,04 » »)

В каждую колориметрическую пробирку затем добавляют до 5 мл 3% раствора ацетата аммония и по 1 капле 10% раствора хромпика.

Количество свинца вычисляют по формуле.

$$\% \text{ свинца} = \frac{a \cdot b \cdot 100}{b \cdot c},$$

где: a — количество свинца в миллиграммах в пробирке шкалы, которой соответствует проба; b — объем пробы, взятой для количественного определения (0,3 или 0,5 мл); c — объем всей пробы (1000 мл); g — навеска пробы, взятой для исследования (100 мг).

Жидкость № 2 (отделенная от осадка сульфата свинца) соединяют с промывными водами, нагревают на водяной бане до удаления спирта, после чего прибавляют к ней солянокислый раствор № 1 и 1—2 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают в фарфоровой чашечке до появления тяжелых белых паров серного ангидрида. Остаток в чашечке разбавляют 8—10 мл дистиллированной воды, переносят в колбочку, нагревают до 70—80° и насыщают в течение 2—3 минут сероводородом. В случае непоявления осадка и изменений в цвете жидкости последнюю помещают на 2—3 минуты в кипящую водяную баню, а затем по остывании вновь насыщают сероводородом. Выпавший осадок (№ 2) отделяют центрифугированием, а центрифугат дополнительно насыщают сероводородом для достижения полноты осаждения металлов.

В случае выпадения при дополнительном насыщении сероводородом осадка его отделяют и соединяют с осадком № 2. Выпавший от сероводорода осадок промывают 1 н. горячим раствором хлорида аммония до слабокислой реакции, а затем для растворения сульфидов мышьяка, сурьмы и олова обрабатывают при нагревании не выше 65° раствором полисульфида аммония (при более высокой температуре в раствор будет переходить и сульфид меди). При неполном растворении осадок повторно обрабатывают (при 65°) полисульфидом аммония до тех пор, пока центрифугат не будет давать при подкислении его соляной кислотой осадка желтого или оранжевого цвета.

Нерастворившийся в сульфиде аммония осадок сульфидов (медь, висмут, серебро и др.) промывают несколько раз горячим 1 н. раствором хлорида аммония до слабо щелочной реакции промывных вод, а затем растворяют при нагревании в разбавленной азотной кислоте (1:1).

Раствор полисульфида аммония для разделения мышьяка от сурьмы и олова подкисляют 6 н. соляной кислотой, не допуская ее большого избытка во избежа-

ние перехода в раствор сульфида олова, растворимого в соляной кислоте при концентрации ее выше 0,3 н.

Выпавший при подкислении осадок (№ 3) отделяют центрифугированием и обрабатывают непосредственно в пробирке при нагревании на водяной бане 5—8 каплями соляной кислоты удельного веса 1,19, при этом сульфиды сурьмы и олова растворяются, а сульфид мышьяка остается в осадке (№ 4). В случае оранжевого оттенка нерастворившегося осадка его еще раз обрабатывают концентрированной соляной кислотой. Осадок сульфида мышьяка промывают 18% соляной кислотой, а затем дистиллированной водой. Солянокислый раствор сурьмы и олова соединяют с соляной кислотой, использованной для промывания осадка, добавляют к нему до 10 мл концентрированной соляной кислоты и исследуют на сурьму и олово.

1 мл полученного раствора используется для качественного обнаружения сурьмы и олова; этот раствор перед проведением реакций кипятят в пробирке до удаления из него сероводорода.

К 3—4 каплям солянокислого раствора прибавляют одну каплю 1 н. раствора нитрита натрия или калия и через 2 минуты каплю насыщенного водного раствора мочевины. Затем раствор разбавляют до 3 мл водой и прибавляют 3—4 капли 0,6% раствора метилового фиолетового. В присутствии сурьмы появляется тонкая суспензия, имеющая в проходящем свете фиолетовое окрашивание; в отсутствии сурьмы жидкость имеет желто-зеленый цвет.

Каплю солянокислого раствора, разбавленного пополам водой, помещают на предметное стекло и с ней проводят реакцию с хлоридом цезия (см. стр. 184).

Несколько капель солянокислого раствора помещают в фарфоровую чашечку, а затем вводят в них кусочек магниевой ленты для восстановления олова до двухвалентного состояния. Восстановленный раствор делят на две части. К одной части раствора прибавляют каплю насыщенного водного раствора какотелина — в присутствии олова появляется фиолетовое окрашивание. К другой части раствора прибавляют каплю раствора сулемы — в присутствии олова появляется белый осадок.

Для количественного определения сурьмы к отделенным 9 мл солянокислого раствора прибав-

ляют 5 мл 6 н. серной кислоты и 2 мл азотной кислоты удельного веса 1,4. Смесь нагревают до появления паров серного ангидрида, а затем проверяют ее на отсутствие азотной кислоты реакцией с дифениламином, растворенным в серной кислоте. При положительном результате (появление синего окрашивания) сернокислый раствор разбавляют равным объемом воды и нагревают на асбестовой сетке, прибавляя при этом по каплям формалин до отрицательной реакции с дифениламином. Раствор освобождают от избыточно введенного формалина путем прибавления нескольких капель пергидроля, а затем нагревают до появления тяжелых белых паров серной кислоты (для разложения остаточного пергидроля). После этого раствор разбавляют десятикратным количеством воды и разводят 16% серной кислотой точно до 25 мл.

Количество сурьмы в растворе можно определить по методу стандартных серий; для этого в две колориметрические пробирки помещают исследуемый раствор: в одну 2 мл, а в другую 4 мл, а затем в каждую пробирку добавляют до 5 мл 16% серной кислоты и по 5 мл раствора, состоящего из 11,2 г йодида калия и 2 г аскорбиновой кислоты в 100 мл воды. В результате взаимодействия йодида калия и сурьмы раствор принимает желтое окрашивание; этот окрашенный раствор подвергают колориметрированию со шкалой, приготовленной из стандартного раствора.

Приготовление стандартного раствора: 0,110 г антимоиила калия растворяют в 500 мл воды; к полученному раствору прибавляют 160 мл концентрированной серной кислоты и воды до 1 л.

Приготовление стандартной шкалы: в 10 колориметрических пробирок помещают различные количества стандартного раствора.

Пробирка	Количество стандартного раствора (в мл)
№ 1	0,5 (0,02 мг сурьмы)
№ 2	1 (0,04 » »)
№ 3	1,5 (0,06 » »)
№ 4	2 (0,08 » »)
№ 5	2,5 (0,1 » »)
№ 6	3 (0,12 » »)
№ 7	3,5 (0,14 » »)
№ 8	4 (0,16 » »)
№ 9	4,5 (0,18 » »)
№ 10	5 (0,2 » »)

В каждую колориметрическую пробирку затем добавляют до 5 мл 16% серной кислоты и по 5 мл раствора йодида калия и аскорбиновой кислоты.

Количество сурьмы в процентах вычисляют по следующей формуле:

$$\% \text{ сурьмы} = \frac{a \cdot b \cdot 100 \cdot 10}{b \cdot z \cdot 9},$$

где: a — количество сурьмы в миллиграммах в пробирке шкалы, которой соответствует проба; b — объем пробы, взятой для количественного определения (2 или 4 мл); b — объем всей пробы (10 мл); z — навеска пробы, взятой для исследования (100 мг); $\frac{10}{9}$ — коэффициент для приведения к первоначальному объему.

Нерастворившийся в концентрированной соляной кислоте осадок для обнаружения мышьяка обрабатывают при осторожном нагревании несколькими каплями азотной кислоты удельного веса 1,4. Азотнокислый раствор выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в нескольких каплях воды; полученный раствор отделяют от нерастворившегося осадка (серы) и с ним проводят следующие реакции на мышьяк.

1. Каплю водного раствора помещают на предметное стекло и к ней прибавляют каплю 25% водного раствора аммиака и каплю раствора магнезиальной смеси. При наличии мышьяка тут же или же спустя некоторое время появляется осадок ($\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), состоящий из кристаллов трапециевидной формы (при разбавленных растворах) (рис. 37а) или из кристаллов в виде звездочек и дендритов (при более концентрированных растворах) (рис. 37б). Получаемые кристаллы изоморфны с кристаллами аммонийно-магнезиальной соли фосфорной кислоты.

2. Каплю водного раствора помещают на предметное стекло, прибавляют каплю 18% соляной кислоты и 1—2 кристалла хлорида цезия, а затем через несколько минут 2—3 кристалла йодида калия. Если в исследуемой капле находится сурьма, то до прибавления йодида калия уже появляется красного цвета осадок ($\text{Cs}_2\text{SbJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$); при мышьяке такого же цвета осадок ($\text{Cs}_2\text{AsJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) выпадает лишь после прибавления йодида калия (рис. 37в). Выпадающие кристаллы мышьяка и сурьмы по форме сходны между собой, они имеют вид правильных шестилучевых звездочек и шестиугольников. Для идентификации выпавших кристал-

лов на них действуют пиридином, при этом кристаллы мышьяка растворяются и по краям капли появляются зеленовато-желтые игольчатые кристаллы; кристаллы же сурьмы сохраняют свою форму, но обесцвечиваются.



Рис. 37а. Кристаллы аммониймагнийарсената при медленной кристаллизации.



Рис. 37б. Кристаллы аммониймагнийарсената при быстрой кристаллизации.

3. Каплю водного раствора смешивают на предметном стекле с каплей молибдата аммония и осторожно нагревают. В присутствии мышьяка выпадает желтый осадок, состоящий из характерных для арсеномолибдена кристаллов или из мелких желтых крупинок.

Для обнаружения серебра, висмута и меди к азотнокислому раствору прибавляют несколько

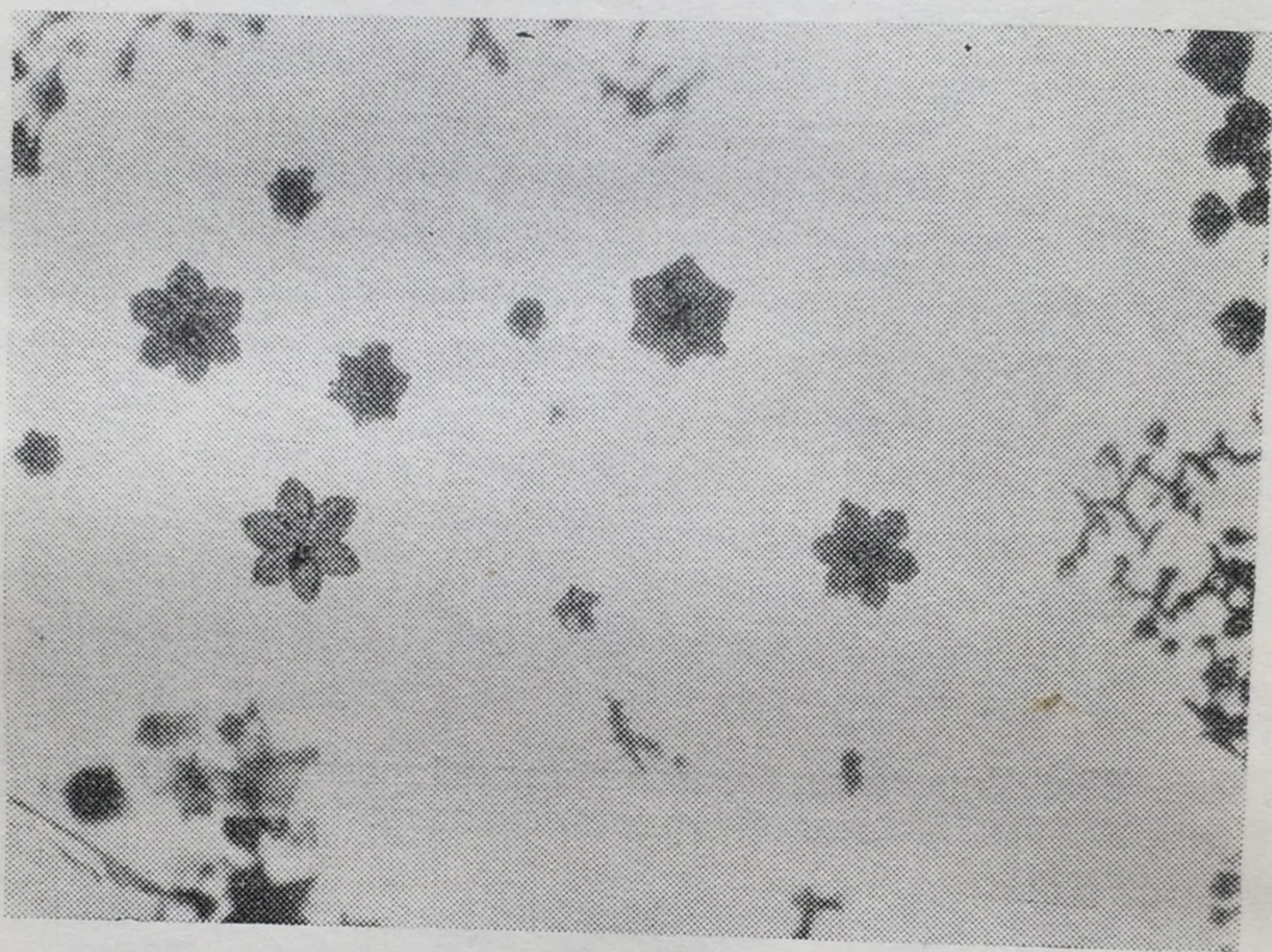


Рис. 37в. Кристаллы $\text{Cs}_2\text{AsJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

капель разбавленной соляной кислоты; при выпадении осадка его отделяют путем центрифугирования и исследуют на серебро, а раствор подщелачивают аммиаком. Если от аммиака появляется осадок, его также отделяют и обнаруживают в нем висмут, а жидкость исследуют на медь.

Выпавший от соляной кислоты осадок промывают водой и растворяют в нескольких каплях 10% водного раствора аммиака. Каплю полученного раствора помещают на предметное стекло. По испарении избытка аммиака появляются характерные кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ в виде мелких шестиугольников, четырехугольников, треугольников и звездочек (см. стр. 111).

Выпавший от аммиака осадок промывают 2 н. раствором аммиака.

1. Часть промытого осадка помещают на фильтровальную бумагу и смачивают 2—3 каплями раствора станнита натрия; в присутствии висмута осадок темнеет.

Для приготовления станнита берут 2—3 капли раствора хлорида олова (2), к которым прибавляют по каплям 3 н. раствора едкого натра до растворения выделяющегося при этом осадка. Полученный станнит должен иметь резко щелочную реакцию.

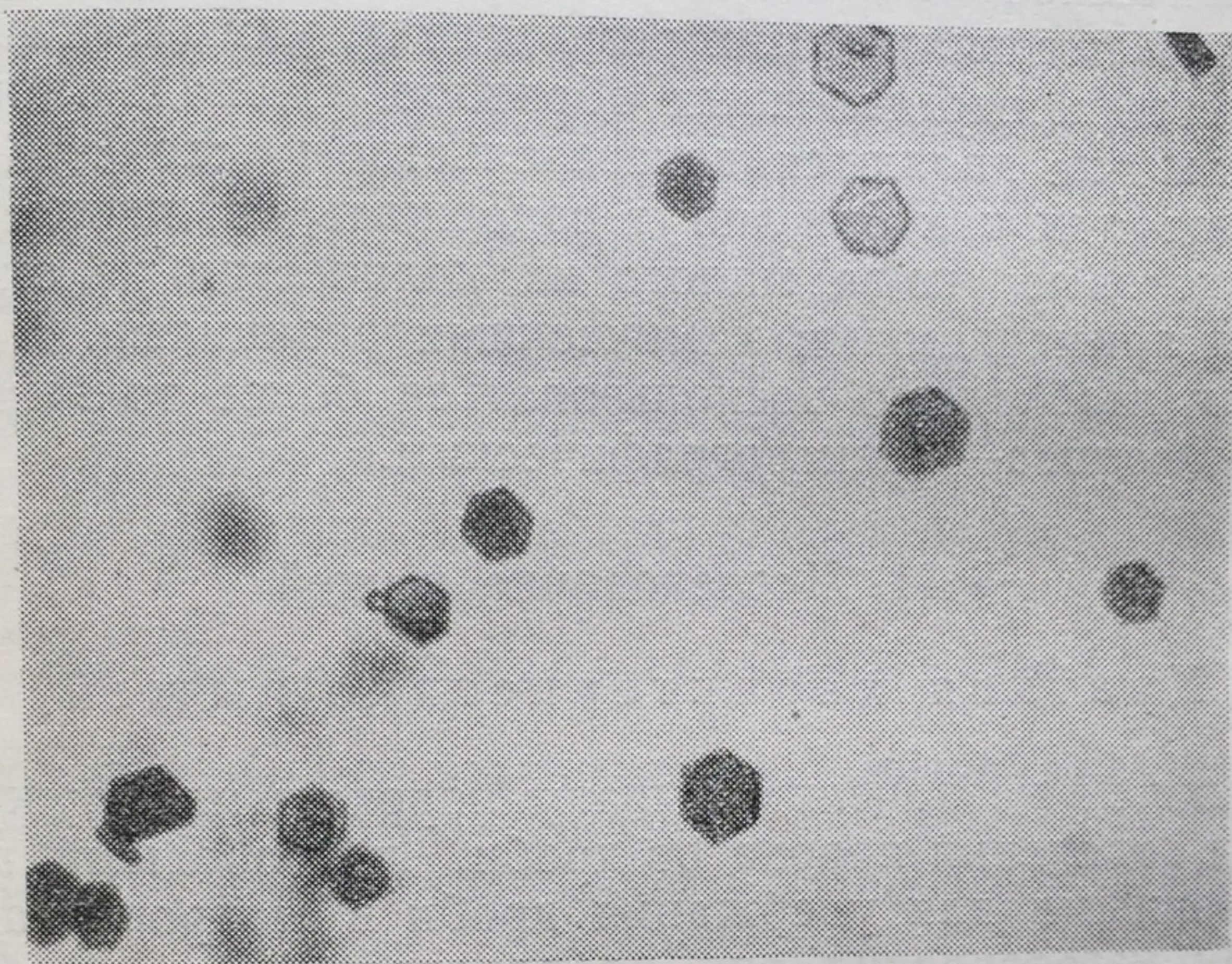


Рис. 37г. Кристаллы $\text{CsBiJ}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

2. Другую часть осадка растворяют в 5 каплях 6 н. соляной кислоты.

а) 2—3 капли полученного солянокислого раствора помещают в фарфоровую чашечку, в которую затем вводят 1—2 капли смеси растворов цинхонина и йодида калия; в присутствии висмута появляется оранжево-красный осадок.

Приготовление реактива: 1 г цинхонина растворяют при нагревании в 100 мл воды с прибавлением нескольких капель азотной кислоты удельного веса 1,4; по остывании к раствору прибавляют 2 г йодида калия.

б) Каплю оставшегося солянокислого раствора помещают на предметное стекло, затем к ней прибавляют кристаллы йодида калия и хлорида цезия; в присутствии висмута появляются красного цвета шестиугольники состава $\text{Cs}_2(\text{BiJ}_5) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 37г).

Аммиачный раствор, окрашенный в случае достаточного количества меди в синий цвет, подкисляют уксусной кислотой и исследуют на ион меди (см. стр. 161).

Оценка результатов химического исследования дробы

Химическое исследование может иметь значение лишь при несовпадающих результатах, указывающих на несходство представленных образцов. Совпадающие результаты не являются доказательством сходства этих образцов, так как они могут содержать различные примеси, которые из-за малого их количества не определяются применяемыми химическими реакциями. В этих случаях необходимо воспользоваться более точным методом анализа — спектрографическим.

§ 11. Исследование пыжей

Краткая характеристика пыжей

Пыжи по назначению бывают пороховыми, служащими для отделения пороха от дробы, и дробовыми, предназначенными для удержания дробы в патроне, а по способу изготовления они подразделяются на фабричные и самодельные.

Пороховые пыжи состоят из прокладки в виде картонного кружка толщиной 1,2—2 мм, помещаемого непосредственно на пороховой заряд, из пыжа абтюратора, имеющего цилиндрическую форму.

Фабричные пороховые пыжи — абтюраторы — вырабатывают главным образом из войлока, а иногда из сфангового торфа, из массы, состоящей из шерсти и бумаги, и других материалов, а самодельные — из кошмы, войлока и фетра с помощью специального инструмента — высечки.

Кроме основных пороховых пыжей, применяют иногда и дополнительные (при снаряжении бумажных гильз бездымным порохом), которые изготавливают из войлока, фетра, сукна и т. д. Основные пороховые пыжи подвергаются с боковой поверхности пропитке (осалке) жировыми веществами для лучшего удержания пороховых газов, для снятия с канала ствола нагара предыдущего

выстрела, а также для уменьшения степени освинцева-
ния канала ствола.

Для осалки пыжей применяют пчелиный воск, говяжье
или баранье сало, парафин, стеарин, вазелиновое масло
и пушечное сало.

Дробовые пыжи изготавливают из рыхлого ломко-
го картона толщиной 1—1,5 мм, из войлока, пробки или
из прессованных пробковых крошек и заливают в патро-
не по краям воском или парафином.

Для самодельных пыжей охотники часто применяют
бумагу, волокнистые вещества (лен, пеньку, джут и др.)
и различные тряпки, не придавая им какой-либо опре-
деленной формы.

Бумажные пыжи имеют иногда большее значение
для раскрытия дела. Решающими признаками их сход-
ства с представленными материалами могут являться
линии разрыва, разреза и имеющиеся на них надписи.

Принципы исследования пыжей

Сравнительному исследованию материала с места
происшествия всегда должно предшествовать установ-
ление, что этот материал был использован в качестве
пыжа.

К признакам, указывающим на использование пред-
ставленного материала в качестве пыжа, относятся: на-
личие на них копоты выстрела, устанавливаемой по ме-
тодике, изложенной на стр. 155 и 157, отпечатков дробы,
в которых определяется свинец, а иногда и отпечатков
зерен пороха.

Сравнительное исследование пыжей производят по
различным признакам, в зависимости от характера ма-
териала, из которого эти пыжи изготовлены.

Сравнительное исследование картон-
ных пыжей. Картон, из которого могут изготавливать-
ся пыжи, бывает однослойным и многослойным. Много-
слойный картон получают при отливе бумажной массы
или склеиванием нескольких слоев бумаги или тонкого
картона с помощью клейстера. В своем составе картон
может содержать различные волокнистые вещества
(древесная или соломенная масса, целлюлоза и тряпич-
ные волокна), причем отдельные слои одного и того же
картона могут иметь неодинаковый состав по волокну.

Некоторые виды картона подвергаются проклейке канифолью или крахмалом.

Сравнительное исследование пыжей, сохранивших свой первоначальный вид, в основном проводится по следующим признакам:

- 1) диаметр;
- 2) толщина, измеряемая при помощи винтового микрометра;
- 3) характер краев, которые могут иметь неодинаковый вид у пыжей кустарного изготовления;
- 4) цвет среза и обеих поверхностей и наличие на последних буквенных или цифровых обозначений;
- 5) слоистость картона (в случае многослойного — количество слоев);
- 6) однородность составляющих картон слоев (по внешнему виду);
- 7) состав по волокну (при многослойном картоне состав каждого слоя);
- 8) проклейка.

При определении количества слоев в многослойном картоне его предварительно помещают в воду на срок от 1 до 5—6 часов. В отдельных случаях это помогает установить количество слоев в многослойном картоне, однако из-за очень малой толщины слоев и невозможности отделить их друг от друга и этот способ иногда оказывается малополезным.

Определение природы волокон и проклейки (канифоль и крахмал) в картонных пыжах проводят так же, как и в бумаге.

В случаях представления картонных пыжей, потерявших первоначальный вид, сравнительное исследование их по ряду признаков отпадает. При экспертизе картонных пыжей предлагают также использовать их вес, степень намокания в воде (в %) и люминесценцию поверхности.

Пыжи из войлока, кошмы, фетра и сукна в первую очередь сравнивают по диаметру, толщине, характеру краев, а затем уже по природе волокон, из которых они состоят.

Пыжи из бумаги, волокнистых веществ и тканей (тряпок) подвергают сравнительному исследованию по соответствующей методике, но с обязательным учетом возможности загрязнения этого материала.

ЛИТЕРАТУРА

- Алимарин И. П. и Архангельская В. М. Качественный полумикроанализ. М.—Л., 1949.
- Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.—Л., 1952.
- Балагин И. С. К вопросу о химическом исследовании огнестрельных повреждений на тканях одежды. Теория и практика криминалистической экспертизы. Сб. 5. М., 1958.
- Балагин И. С. Электрографический метод определения металлов у входных огнестрельных отверстий. Судебномедицинская экспертиза. В. 3. М., 1958.
- Барабаш Т. И., Гетьман Т. Е., Старчевская А. Д., Павлов В. Л. Некоторые данные проверки метода определения давности стрельбы, предложенного А. И. Коганом и Н. С. Шульгиной. Криминалистика и научно-судебная экспертиза. Госюриздат. М., 1950.
- Бокариус К. Н. Судебно-экспертное исследование бумажных и картонных пыжей. Сборник научных работ по судебной медицине и криминалистике, посвященный памяти заслуженного проф. Н. С. Бокариуса. Харьков, 1956.
- Болдырев В. А. Краткий курс технологии пороха. Гостехиздат. М.—Л., 1932.
- Бубнов П. Ф. Иницирующие взрывчатые вещества и средства инициирования. Оборонгиз. М., 1940.
- Бушueva Л. С. Ускоренный метод обнаружения металлов в копоти выстрела. Судебномедицинская экспертиза. В. 1. М., 1958.
- Виноградов И. В. Возможность отложения порохового нагара у входного отверстия при выстрелах из винтовки с дальнего расстояния. Труды Военно-медицинской академии имени С. М. Кирова. Т. 53. Л., 1952.
- Виноградов И. В. Некоторые данные о дифференциальной диагностике выстрелов на близком и дальнем расстоянии. Вопросы судебномедицинской экспертизы. В. 2. Госюриздат. М., 1955.
- Воробьев П. И. Пироксилин и бездымный пироксилиновый порох. Оборонгиз. М., 1940.
- Выборнова А. А. Судебнохимическое исследование вещественных доказательств. М., 1955.
- Горст А. Г. Пороха и взрывчатые вещества. Оборонгиз. М., 1948.
- Каст Г. Взрывчатые вещества и средства воспламенения. Госхимтехиздат. М.—Л., 1932.
- Каст Г. и Мец Л. Химическое исследование взрывчатых веществ. Госхимиздат. М.—Л., 1934.
- Клименко Г. К. Методы испытания порохов. Оборонгиз. М., 1941.
- Коган А. И. Нитриты в нагаре после выстрела. Проблемы криминалистики. Материалы научного совещания по криминалистике при Всесоюзном институте юридических наук. М., 1947.
- Коган А. И. и Шульгина Н. С. Определение давности выстрела. Сборник работ Одесского научно-исследовательского института судебной экспертизы, № 1. Одесса, 1948.
- Коренман И. М. Микрокристаллоскопия. Госхимиздат. М., 1955.
- Кустанович С. Д. Судебная баллистика. Госюриздат. М., 1956.
- Кустанович С. Д. Исследование остатков порохового заряда

- при судебно-баллистических экспертизах. Вопросы советской криминалистики. Госюриздат. М., 1951.
- Кустанович С. Д. и Соколов С. М. К вопросу о так называемой копоти бездымного пороха. Труды Военно-медицинской академии имени С. М. Кирова. Т. 53. Л., 1952.
- Паскаль П. Взрывчатые пороха и газы. Госхимиздат. Л., 1932.
- Сендел Е. Б. Колориметрическое определение следов металла. Госхимиздат. М.—Л., 1949.
- Степанов А. В. и Швайкова М. Д. Химическая экспертиза одежды при огнестрельных повреждениях из новых образцов и видов оружия. Труды Научно-исследовательского института судебной медицины. Медгиз. М., 1949.
- Скворцов Б. Н. Снаряжение охотничьих патронов. Воениздат. М., 1950.
- Толстопят А. И. Охотничьи ружья и боеприпасы к ним. Государственное издательство «Физкультура и спорт». М., 1954.
- Тредвелл Ф. П., Голл В. Т. Качественный анализ. Госхимиздат. М., 1946.
- Штерн А. С. Химия в спичечном производстве. Гизлегпром. М.—Л., 1932.
- Эйдли Л. М. Огнестрельные повреждения. Воронежское областное книгоиздательство, 1939.
- Эйдли Л. М. Пробы с глицерином — новый способ выявления пороха и его остатков в зоне огнестрельного повреждения. Судебно-медицинская экспертиза, № 4, 1961.
- Юрин Г. С. Применение метода электрографии для обнаружения следов металла на вещественных доказательствах. Советская криминалистика на службе следствия. В. 13. М., 1959.
- Сборник общесоюзных стандартов и технических условий, применяемых в полиграфической промышленности. Стандартгиз, 1950.
- Mayer F. X. u. Wölkart N. Neue Methode zur Untersuchung von Nahschupspuren. Archiv Kriminologie, 1955, 116, 2, 3—4.
- Mueller B. Gerichtliche Medizin. Berlin—Gottingen, 1953.
-

Глава V

СУДЕБНОХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ВОЛОКНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И НЕКОТОРЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

§ 1. Криминалистическое значение экспертизы и основные вопросы, разрешаемые ею

По ряду дел вещественными доказательствами бывают волокнистые вещества и различные изделия из них.

Волокнистые вещества как таковые, а также в виде ваты, пакли, различных очесов применяются преступниками в качестве средств поджога и поэтому остатки их иногда находят на месте происшествия; в этих случаях они обыкновенно подлежат сравнительному исследованию с образцами, отобранными у подозреваемых.

Изделия из волокнистых веществ, главным образом ткани, нитки, и веревки, преступники используют в качестве упаковочных средств при сокрытии могущих изобличать их вещественных доказательств. При обнаружении этих вещественных доказательств примененные упаковочные материалы подлежат сравнительному исследованию с образцами, отобранными у подозреваемых.

Волокнистые вещества и изделия из них нередко являются объектами различного вида хищений (государственной, колхозной и частной собственности); эти материалы также подлежат сравнительному исследованию с образцами, представленными потерпевшими.

Нитки используются преступниками для зашивания вскрытых ими упакованных ценностей с целью хищения

этих ценностей. В подобного рода случаях нитки с заподозренных участков подлежат сравнительному исследованию с нитками (остатками), которыми были зашиты ценности, или с нитками, отобранными у подозреваемых.

В качестве объектов исследования встречаются и обрывки одежды, оставляемые преступником при проникновении им через преграду или на различных орудиях и предметах, которыми были нанесены телесные повреждения или произведено убийство. В случаях первого рода обнаруженные обрывки подлежат сравнительному исследованию с тканью одежды подозреваемого, а в случаях второго рода — с тканью одежды пострадавшего.

Судебнохимической экспертизой по исследованию волокнистых материалов и изделий из них могут быть разрешены следующие основные вопросы.

1. К какому виду относятся проходящие по делу волокнистые материалы.

2. Сходны ли волокнистые вещества, обнаруженные на месте происшествия, с волокнистыми материалами, изъятыми у подозреваемых.

3. Сходны ли волокнистые вещества или изделия из них, изъятые у подозреваемого (при краже), с образцами, представленными потерпевшим.

4. Сходны ли упаковочные материалы (ткань, нитки, веревки), использованные для сокрытия вещественных доказательств, с материалами, изъятymi у подозреваемых.

5. Сходны ли нитки, которыми была зашита тара с ценностями после их хищения, с нитками, отобранными у подозреваемых, а также с остатками ниток, которые применялись при первоначальной зашивке.

§ 2. Краткие данные о некоторых волокнистых веществах, встречающихся в криминалистической практике

Для изготовления текстильных и других изделий применяют следующие волокнистые вещества: 1) природные целлюлозные; 2) природные белковые; 3) искусственные целлюлозные и искусственные белковые; 4) синтетические; 5) минеральные.

Природные целлюлозные волокна

В природе имеется большое количество волокон этой группы; в промышленности же применяют главным образом хлопковые волокна, мерсеризованные хлопковые волокна и волокна из лубяного слоя стеблей льна, пеньки, джута, кендыря, рами и др.

Хлопковые волокна представляют собой волоски, покрывающие семена хлопчатника (*Gossypium*), семейства мальвовых (*Malvaceae*), распространенного главным образом в СССР (Туркестан и Закавказье), США, Египте, Китае, Индии.

В зависимости от длины волокон хлопок делят на четыре группы:

- 1) коротковолокнистый длиной до 24 мм
- 2) средневолокнистый » » 24—29 » :
- 3) длиноволокнистый » » 30—40 »
- 4) экстрадлинный » свыше 40 »;

Характерной особенностью хлопка является размер его волокон и в поперечнике. Волокна до 20 мк в поперечнике называются тонкими; 20—23 мк — средними и свыше 30 мк — грубыми. Хлопковые волокна бывают различной степени зрелости и имеют в зависимости от этого неодинаковый вид под микроскопом¹.

Волоски хлопчатника освобождают от семян и от посторонних примесей и используют для изготовления тканей и других текстильных изделий.

Мерсеризованный хлопок получают из обыкновенного хлопка обработкой его 27—30% раствором едкого натра, при этом происходит изменение структуры волокон, а в связи с этим и их свойств — волокна приобретают шелковистость, устойчивый блеск, увеличивается их крепость и повышается способность к окрашиванию.

Льняные волокна получают сначала в виде технического волокна из однолетнего растения льна полезного (*Linum usitatissimum*), относящегося к семейству льновых (*Linaceae*) и культивируемого в центральных,

¹ Длина волокон хлопка, размер в поперечнике и степень их зрелости могут быть использованы при сравнительном исследовании ваты.

северо-западных и западных районах СССР, Голландии, Бельгии, Франции, Англии и Ирландии.

Волокна льна состоят из массы мелких растительных клеток, называемых элементарными волокнами, которые в зависимости от их расположения в стебле имеют различное строение. По характерным особенностям строения льняные волокна делят на волокна верхней и средней части стебля и на волокна прикорневой части стебля, которые называют гипоктиловыми волокнами.

Из льняных волокон вырабатывают высококачественные ткани, а из отходов этих волокон (спутанных и коротких) изготавливают паклю.

Пеньковые волокна получают из стебля женской особи двудомного растения конопли посевной (*Cannabis sativa*), относящегося к семейству тутовых (*Moraceae*). Они состоят из элементарных волокон, которые по своему строению имеют сходство с элементарными волокнами льна. Конопля возделывается в Сибири, на Дальнем Востоке, в Туркестане, Китае, Индии, Болгарии, Венгрии, Афганистане.

Считают, что волокна пеньки отличаются от волокон льна по ширине канала и по свободным концам, однако при определении вида эти признаки не могут иметь решающего значения, так как по ним конопляные волокна сходны с гипоктиловыми льняными волокнами. Пеньку применяют для изготовления шпагата, бечевки, канатов, технических тканей и других изделий. Мужская особь конопли носит название поскони.

Джут (*Corchorus textile*) относится к семейству липовых (*Tiliaceae*) и распространен в СССР, среднеазиатских республиках, Индии, Китае, Египте, Южной Америке, Австралии и Алжире.

Джут трудно расщепляется на элементарные волокна и из него вырабатывают мешочные и тарные ткани, линолеум и кровельный толь, а из лучших сортов его — декоративные и мебельные ткани.

Ра ми — китайская крапива (*Bochmeria*) принадлежит к семейству крапивных (*Utricaceae*). Один из видов рами (белое) произрастает в СССР и из него получают прядильное волокно. Рами, кроме того, культивируется в Китае, Японии и Индии.

Кендырь (*Arosunum venetum* L.) — многолетнее кустарниковое растение семейства кутровых (*Arosuna-*

сеае), возделывается на юге Европейской части СССР, Кавказе, Нижнем Поволжье, в Казахстане и Туркестане и применяется главным образом для изготовления крученых изделий (веревки и канатов).

Лубяные волокна расщепляют на элементарные механическим, биологическим или химическим способом. При этом получают коротковолокнистую массу, которая называется котином, применяемым в смеси с хлопком для выработки грубых (вигониевых) сортов ткани и ваты.

Природные белковые волокна

К этой группе волокон принадлежит: 1) шерсть, состоящая из содержащего серу белкового вещества — кератина; 2) натуральный шелк, основные нити которого построены из фиброина.

Шерсть является волосным покровом млекопитающих животных и применяется при изготовлении разнообразных текстильных изделий. Преимущественно используют шерсть овец; шерсть же других животных (коз, коров, верблюдов и т. д.) применяют в ограниченном количестве.

В текстильной промышленности применяют и шерсть регенерированную (утильную), неправильно называемую искусственной, и шерсть кислую.

Волокна шерсти имеют цилиндрическую форму и состоят из чешуйчатого и коркового слоя, а в толстых и грубых волокнах находится еще и сердцевидный слой (канал). Чешуйчатый слой представляет собой сплошной слой тончайших роговидных пластинок, расположенных в более тонкой шерсти кольцеобразно и как будто бы охватывающих корпус волокна; в грубой же шерсти такого порядка в расположении не наблюдается. Каждый вид животного имеет особую форму пластинок чешуйчатого слоя волокна. Корковый слой находится непосредственно под чешуйчатым и состоит из отдельных веретенообразных клеток, расположенных вдоль оси волокна. Сердцевидный слой расположен в центральной части волокна, состоит из клеток, между которыми находится воздух, имеет различную ширину, иногда сплошное, а иногда прерывистое строение.

Овечья шерсть в зависимости от породы овец, от которых она получается, бывает тонкая, или мери-

носная, и грубая. Волокна тонкой шерсти не имеют сердцевинного слоя и используются для выработки высококачественных тканей; волокна грубой шерсти имеют канал и применяются для изготовления грубосуконных тканей, а также в качестве добавок к более тонкой шерсти при изготовлении тонкосуконных тканей.

Искусственную шерсть (регенерированную или утильную) получают расщеплением бывших в употреблении шерстяных тканей и вязаных изделий, а также обрезков и используют в качестве добавок при выработке как тонкосуконных, так и грубосуконных тканей.

Кислую шерсть получают путем снятия волосяного покрова со шкур павших или убитых животных. Характерной особенностью этого вида волокон является наличие в них волосяных луковиц.

Натуральный шелк вырабатывается личинками шелковичного червя в виде парных склеенных между собой при помощи специального вещества серицина нитей. Различают два вида натурального шелка: шелк от шелкопряда, выкармливаемого листьями тутового дерева, и шелк от шелкопряда, выкармливаемого дубовыми или березовыми листьями (дикий шелкопряд) — шелк туссор. Нити этих двух видов шелка по строению отличаются друг от друга.

Шелк тутового шелкопряда (сырец) подвергают обработке мыльным раствором, в результате чего происходит растворение серицина и распадение парных нитей на одиночные; полученный при этом шелк называют вареным.

Иногда шелка подвергают утяжелению, для чего их обрабатывают четыреххлористым оловом, двузамещенным фосфатом натрия и силикатом натрия (белый привес при неокрашенных тканях) или основным сульфатом железа и мыльным раствором, а затем желтой кровяной солью и раствором дубильных веществ (черный привес).

Искусственные волокна

По характеру исходного материала волокна этой группы бывают двух видов: целлюлозные и белковые.

Для получения искусственных волокон из применяемых материалов (целлюлозы или белковых веществ)

приготавливают прядильные растворы соответствующей вязкости, которые затем продавливают через фильеру, представляющую собой стеклянный или металлический колпачок с мелкими отверстиями (фильеры для выработки моноволокна имеют одно отверстие). Выходящие из отверстий фильеры нити затвердевают или вследствие испарения растворителя, на котором изготовлен прядильный раствор, или под действием на них растворов соответствующего состава.

Из целлюлозы вырабатывают искусственный шелк, кордное и штапельное волокно, а из белковых веществ — искусственную шерсть.

Искусственный шелк состоит из большого количества бесконечной длины скрученных нитей и идет для выработки ткацких и трикотажных изделий.

Кордное волокно также состоит из большого количества скрученных нитей бесконечной длины и употребляется в виде пряжи или тканей для изготовления каркаса при выработке пневматических автомобильных шин и авиашин.

Штапельное волокно представляет собой отрезки длиной 30—150 см из нескрученных элементарных волокон. Его перерабатывают на пряжу, которую используют для изготовления тканей.

Искусственные шелка бывают четырех видов: нитрошелк, медноаммиачный, ацетатный и вискозный.

Нитрошелк изготавливают из целлюлозы, которую путем обработки смесью серной и азотной кислот переводят в азотнокислый эфир (нитроклетчатку). Из полученной нитроклетчатки после тщательной промывки и отбеливания готовят прядильный раствор обработкой ее смесью спирта и эфира. Через выходящие из отверстий фильеры нити прядильного раствора продувают воздух, под влиянием которого происходит удаление растворителя и застывание волокон. Полученные волокна подвергаются денитрации.

В последние годы нитрошелк отечественной промышленностью не вырабатывается.

Медно-аммиачный шелк получают из раствора целлюлозы в аммиачном растворе окиси меди. Выходящий из фильеры прядильный раствор поступает в ванну с разбавленным раствором едкой щелочи, а за-

тем в ванну с 2—3% раствором серной кислоты, где и происходит застывание (формирование) волокна.

Ацетатный шелк вырабатывают из ацетилцеллюлозы, которую готовят обработкой целлюлозы смесью ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты. Из полученной ацетилцеллюлозы готовят прядильный раствор обработкой, в зависимости от ее состава, смесью спирта и ацетона или метиленхлоридом. Застывание волокон, выходящих из фильеры, происходит при испарении растворителя.

Ацетатные волокна бывают двух видов: диацетатные и триацетатные. Ацетатный шелк в отличие от других искусственных шелков состоит не из чистой целлюлозы, а из уксусного эфира ее.

Вискозный шелк также изготавливают из целлюлозы, которую сначала обрабатывают раствором едкого натра, а потом сероуглеродом. Из полученного при этой обработке ксантогената целлюлозы готовят прядильный раствор. Формование волокна, выходящего из фильеры, происходит в ванне различного состава, в зависимости от которого получают волокна различного строения в поперечном разрезе.

Искусственные целлюлозные волокна имеют блестящий вид; для устранения блеска в них вводят специальные матирующие вещества. В качестве матирующего вещества широко применяют двуокись титана.

Кроме указанных целлюлозных волокнистых веществ, в текстильной промышленности применяют еще и так называемые ошерстненные целлюлозные волокна, которые готовят из искусственных и природных целлюлозных волокон (из вискозы, хлопка, льна и др.), обработкой их аминокластами (мочевиноформальдегидной и меламинаформальдегидной смолами). Эти волокна по внешнему виду похожи на шерсть и применяются в качестве добавок к натуральной шерсти при выработке некоторых видов шерстяных тканей.

Искусственные белковые волокна (искусственная шерсть) могут быть получены из казеина, добываемого из молока, и ряда других белков растительного происхождения: из белков маиса (зеина), земляного ореха (арахиса), белков соевых бобов (глицина) и др.

Прядильные растворы из указанных белковых веществ готовят растворением их в щелочах; формирование волокон происходит в ванне, содержащей сульфат натрия и серную кислоту.

При получении белковых волокон их подвергают обработке раствором формалина. Из казеина готовят волокна под названием «ланиталь», из земляного ореха — «ардил», а из зеина — «викара».

Синтетические и минеральные волокна

Синтетические волокна, так же как и искусственные, получают путем пропускания через фильеру раствора соответствующей искусственной смолы в органическом растворителе или расплава этой смолы. Формование волокна в первом случае идет либо вследствие испарения растворителя (сухой способ прядения), либо под влиянием действия на них соответствующих растворов (мокрый способ прядения).

По характеру применяемой искусственной смолы синтетические волокна разделяются на следующие основные группы:

- 1) полиамидные — капрон, анид, энант, нейлон и др.;
- 2) полиэфирные — лавсан (в США терилен), дакрон и др.;
- 3) полиакрилонитриловые — нитрон (в США орлон), акрилан, дайнел и др.;
- 4) поливинилхлоридные — хлорин, термовиль, ровиль и др.;
- 5) поливинилиденхлоридные — саран.

Волокнами отечественного происхождения являются капрон, анид, энант, лавсан, хлорин и нитрон.

Полиамидные волокна (капрон, анид и энант) устойчивы к действию кислот средней концентрации, углеводов, спиртов и эфиров. Они используются для изготовления технических тканей, рыболовных снастей, товаров ширпотреба (трикотаж, чулки, ткани), а также в качестве примеси к натуральным волокнам для их упрочения.

Волокно лавсан устойчиво к действию как окислителей, так и кислот, особенно холодных концентрированных серной, соляной, хлористоводородной и фтористоводородной; разлагается от действия крепких ще-

лочей при высоких температурах; обладает высокой термостойкостью, уступая в этом отношении лишь волокнам из асбеста и стекла. Лавсан применяют для изготовления фильтровальных материалов, канатов, брезентов, рыболовных снастей, транспортерных лент, различных чехлов, изоляционных пленок, одеял, костюмных и плательных тканей, искусственного меха и т. д.

Ткани из лавсана имеют одно преимущество перед тканями из других материалов: складки и плиссе на них очень устойчивы и сохраняются при стирке и чистке.

Волокно хлорин устойчиво к действию большинства химических реактивов, в частности кислот и щелочей, неустойчиво к действию солнечных лучей; обладает небольшой термостойкостью; применяют его для изготовления технических изделий, спецодежды для работников химической промышленности, рыболовных снастей, а в последнее время и для изготовления ковров и медицинского белья.

Волокно нитрон устойчиво к действию минеральных кислот до средней концентрации, нерастворимо в обычных органических растворителях, имеет внешний вид натуральной шерсти, но по теплоизоляционным свойствам стоит выше ее; при сжигании сначала плавится, а затем вспыхивает и горит желтым пламенем с копотью. Нитрон широко применяется в текстильной промышленности как в чистом виде, так и в смеси с другими волокнами и из него вырабатываются фильтровальные ткани, материал для тентов и навесов, защитная одежда и др.

К группе минеральных волокон относятся стеклянные и асбестовые волокна. Стеклянные волокна получают из расплавленного в специальных печах стекла, которое вытекает из дна этих печей через имеющиеся в нем мелкие отверстия; образующиеся при этом нити схватываются быстро вращающимся барабаном и вытягиваются со скоростью 2 км в минуту.

Стеклянные нити по виду напоминают шелк, они в 50 раз тоньше человеческого волоса и из них вырабатывают ковры, дорожки, ленты, огнестойкие занавеси, разнообразные технические ткани, канаты и ряд других изделий.

Ткани из стеклянного волокна обладают высокой термостойкостью (они выдерживают температуру до

600°), а канаты из него — особой крепостью (они прочнее стальных тросов такого же диаметра). Асбестовое волокно, называемое горным льном, встречается в природе в виде залежей, состоит из неорганического соединения кремния и из него изготовляют различные огнестойкие изделия.

§ 3. Установление группы волокон

При исследовании волокнистых веществ вначале устанавливают их группу, а затем вид. Группу волокон устанавливают предварительным изучением их в продольном положении; при помощи проб на термopластичность и на горение; путем сухой перегонки и химическим исследованием, при котором в случае окрашенных волокон краситель с них удаляется одним из способов, приведенных на стр. 240.

Предварительное изучение волокон в продольном положении и проба на термopластичность и горение Сухая перегонка

Предварительное изучение строения волокон под микроскопом позволяет при наличии опыта отличить волокна искусственные, синтетические и стеклянные от природных целлюлозных и белковых волокон. Каждый вид искусственных и синтетических волокон, а также волокна из стекла, соответственно способу их получения, сходны по своему строению даже в отдельных их участках. Природные же целлюлозные и белковые волокна имеют характерные для каждого из них морфологические признаки; кроме того, не имеется полного сходства как между волокнами одного и того же вида, так же и между отдельными участками этих волокон. Так, в волокнах шерсти имеются клетки чешуйчатого слоя, а иногда и мозговой канал; хлопковые волокна имеют лентообразную форму, лубяные волокна — цилиндрическую форму, сдвиги и т. п.

Проба на термopластичность рекомендуется в основном для отличия искусственных волокон от синтетических и заключается в том, что исследуемые отдельные волокна помещают на предметное стекло и

осторожно нагревают, не допуская воспламенения, на слабом пламени горелки или на электрической плитке в течение нескольких секунд. Одни из волокон при этом, прежде чем обугливаться, спадаются и плавятся, а другие прямо обугливаются без предварительного спадения или сплавления. Первого рода волокна называют термопластическими, а второго — нетермопластическими.

К термопластическим волокнам относятся ацетатные и синтетические, а к нетермопластическим — вискозные, медно-аммиачные, искусственные белковые, а также природные целлюлозные и белковые волокна.

Для исследования на горение волокна подносят к краю пламени горелки, при этом в зависимости от их состава будет наблюдаться различное изменение их. Результаты пробы на горение приведены в табл. 15.

Сухая перегонка волокон. Исследуемые волокна нагревают прямо на огне в химических пробирках. Растительные волокна, в том числе и все искусственные шелка, выделяют продукты кислой реакции, которые устанавливают покраснением внесенной в отверстие пробирки синей лакмусовой бумаги, смоченной водой. Животные волокна, в том числе и искусственные белковые, образуют продукты щелочной реакции, устанавливаемые посинением красной лакмусовой бумаги, внесенной в отверстие пробирки и также смоченной водой.

Синтетические волокна, в зависимости от их состава, будут давать при сухой перегонке продукты либо кислой, либо щелочной реакции. Продукты сухой перегонки полиамидных волокон (нитрон, анид) и полиакрилонитрильных (нитрон) имеют щелочную реакцию, а полиэфирные (лавсан) и поливинилхлоридные (хлорин) — кислую.

Химическое исследование целлюлозных и белковых волокон

1. Проба Молиша на целлюлозные волокна. Волокна помещают в пробирку, в которую затем прибавляют 1 мл воды, 2 капли 20% спиртового раствора α -нафтола и 1 мл серной кислоты удельного веса 1,84. Целлюлозные волокна (природные, искусственные и ошерстненные), а также ацетатные при этом раство-

Таблица 15

**Особенности горения целлюлозных, белковых, синтетических и минеральных
волоконистых веществ**

Целлюлозные природные волокна, (хлопок, мерсе- ризованный хлопок, лен, пенька и др.) и целлюлозное искусст- венное волокно (вискозные и медно- аммиачные)	Ошерстене- ные цел- люлозные волокна	Природные белковые волокна (шерсть и нату- ральный шелк) и искусственные белковые волокна (ардил)	Ацетатные волокна	Синтетические волокна	Минеральные волокна
Горят быстро с запа- хом жженой бумаги. При природных волокнах остается серый ажурный, легко рассыпающийся пепел; при искусствен- ных волокнах остаются лишь следы золы на обожженных концах	Горят так же, как и целлюлоз- ные волок- на, и так же с выделени- ем запаха жженой бу- маги, но бо- лее резкого	Горят лишь при непосредственном действии на них пламени—вне пла- мени горение пре- кращается. При горении ощущает- ся запах жженого рога (волоса), а при казеиновом волокне жженого молока. На кон- цах волокон обра- зуются черные пористые шарики, легко растираю- щиеся пальцами в порошок	Горят так же, как и белковые волокна, только при непосредст- венном действии пламени с обра- зованием на кон- цах темно-бурого твердого «стек- ляного» шарика, не рассыпающего- ся при растирании пальцами. При го- рении выделяется острый кислый запах	На концах большинства волокон обра- зуются различ- но окрашенные твердые, не растирающиеся пальцами ша- рики. При горе- нии хлорина ощущается за- пах, похожий на запах хлора	Стеклянные во- локна не горят, но при красном кале- нии начинают пла- виться с образо- ванием бусинок. Асбестовые во- локна в пламени накаливаются, мо- гут согнуться, но не горят и не расплавляются

ряются и раствор принимает фиолетовое окрашивание; при белковых волокнах раствор окрашивается от желтого до красно-коричневого цвета.

2. Реакция с тимолом. Эта реакция воспроизводится так же, как и предыдущая, но вместо α -нафтола берут 20% спиртовой раствор тимола. При целлюлозных волокнах раствор окрашивается от красно-кирпичного до карминно-красного цвета, а при белковых — от грязно-желтого до коричневатого цвета.

3. Биуретовая реакция на белковые волокна. Волокна помещают в пробирку, заливают 10% раствором едкого кали и нагревают до кипения, при этом происходит растворение белковых волокон. По остывании к раствору прибавляют несколько капель 1% раствора сульфата меди. В присутствии белковых волокон, как природных (натуральная шерсть и натуральный шелк), так и искусственных (искусственная шерсть), появляется сине-фиолетовое окрашивание.

4. Ксантопротеиновая реакция. Волокна помещают в пробирку и действуют на них концентрированной азотной кислотой, при этом белковые волокна сильно набухают и окрашиваются в желтый цвет; при осторожном добавлении избытка аммиака или едкой щелочи желтая окраска переходит в оранжевую. Хлопок, искусственные целлюлозные волокна и капрон растворяются без окрашивания раствора. Одревесневшие растительные волокна (джут), от дымящей азотной кислоты окрашиваются в желтый (до коричневого) цвет.

5. Реакция с пикриновой кислотой. Волокна помещают в пробирку и кипятят в течение нескольких минут с раствором пикриновой кислоты, при этом белковые волокна окрашиваются в интенсивно-желтый цвет, который не исчезает при промывании водой. Целлюлозные волокна от пикриновой кислоты или совсем не окрашиваются, или только слабо желтеют.

Оценка проб и химических реакций, применяемых при установлении групп волокон

1. С помощью пробы на термопластичность и изучением строения в продольном положении определяют так называемые термопластические волокна, к числу ко-

торых относятся синтетические волокна и ацетатный шелк. Ацетатный шелк отличается от синтетических волокон по результатам пробы Молиша и пробы на горение.

2. Реакциями с α -нафтолом и с тимолом и пробой на горение устанавливают целлюлозные волокна (натуральные и искусственные); изучением же строения в продольном положении определяется вид этих волокон; натуральные или искусственные.

3. Биуретовой реакцией, реакциями с азотной и пикриновой кислотами и пробой на горение определяют белковые волокна: природные (шерсть и шелк) или искусственные (казеиновые и др.). Изучением же строения волокна определяют вид этих волокон: натуральные или искусственные.

4. Пробой на горение и изучением строения определяют минеральные волокна.

§ 4. Установление вида целлюлозных волокон

Вид целлюлозных волокон (природных и искусственных), сходных между собой, как отмечено выше, по результатам пробы Молиша и пробы на горение определяют по характерным особенностям их в продольном положении и в поперечном разрезе, а также при помощи химических реакций.

Микроскопическое исследование при установлении вида волокна

Для изучения технических лубяных волокон (пучков) в продольном направлении их разъединяют на элементарные волокна нагреванием в течение 5—10 минут с 1—2% раствором едкого натра. После этого волокна промывают водой, помещают на предметное стекло, расщепляют, а затем уже рассматривают под микроскопом.

Поперечные срезы волокон (по способу Бояркина) производят следующим образом; пучок волокон предварительно обрабатывают эфиром, а затем растягивают и густо смазываются коллодием таким образом, чтобы им были пропитаны все волокна. Проклеивание волокон производят также опусканием их в коллодий, держа их

за один конец и слегка пошевеливая для удаления пузырьков воздуха.

Проклеенные коллодием волокна натягивают и в таком положении в течение 1—2 минут подсушивают, концы обрезают ножницами, помещают на стекла и окончательно подсушивают при комнатной температуре. Обрезанные и просушенные волокна перед изготовлением с них срезов размачивают 5—10 минут в чистой воде и вставляют в щель четырехгранного столбика из мягкой корковой пробки. Верхний слой пробкового столбика с включенными в него волокнами срезают бритвой, делая при этом его поверхность гладкой и перпендикулярной продольной оси так, чтобы срезы не проходили вкось. С подготовленного таким образом столбика получают несколько срезов (до 10 и больше). Для дальнейшего исследования выбирают наиболее удачные из срезов. При большем количестве волокон в корковом столбике делают желобок, в который их и помещают для получения среза.

Характерные особенности целлюлозных волокон в продольном положении и в поперечном разрезе приведены в табл. 16.

Таблица 16

Характерные особенности строения целлюлозных волокон.

Наименование волокна	Характерные особенности волокна в продольном положении	Форма поперечного разреза волокна
Хлопок	<p>Зрелые волокна: лентообразные; спиральноскрученные вокруг своей оси; канал широкий с косою штриховатостью, один конец конусообразно заострен, другой неравномерно разорван.</p> <p>Вполне зрелые волокна: цилиндрической формы; канал узкий</p> <p>Недозрелые волокна: лентообразные, местами помятые или перегнутые, канал широкий, трудно различимый.</p>	Бобовидная, реже округлая с каналом посередине (рис. 39)

Наименование волокна	Характерные особенности волокна в продольном положении	Форма поперечного разреза волокна
Хлопок мерсеризованный	<p>Мертвые волокна: прозрачные, вид плоской ленты, стенки тонкие, извитость почти или совсем отсутствует (рис. 38).</p> <p>Преобладают гладкие волокна цилиндрической формы; перевитость отсутствует; канал узкий, иногда нитевидный, местами прерывающийся.</p>	Округлая, реже бобовидная (рис. 40)
Лен	<p>Гладкие волокна: форма цилиндрическая; имеются сдвиги в виде поперечных линий и утолщений; канал узкий нитевидный; концы острые в виде иглы (рис. 41, 42).</p> <p>Гипоктиловые волокна: сдвиги широкие; заметно выражена слоистость и часто</p>	<p>Многогранная (с 4—6 гранями) с точечным каналом посередине (рис. 43)</p> <p>Круглая или овальная</p>

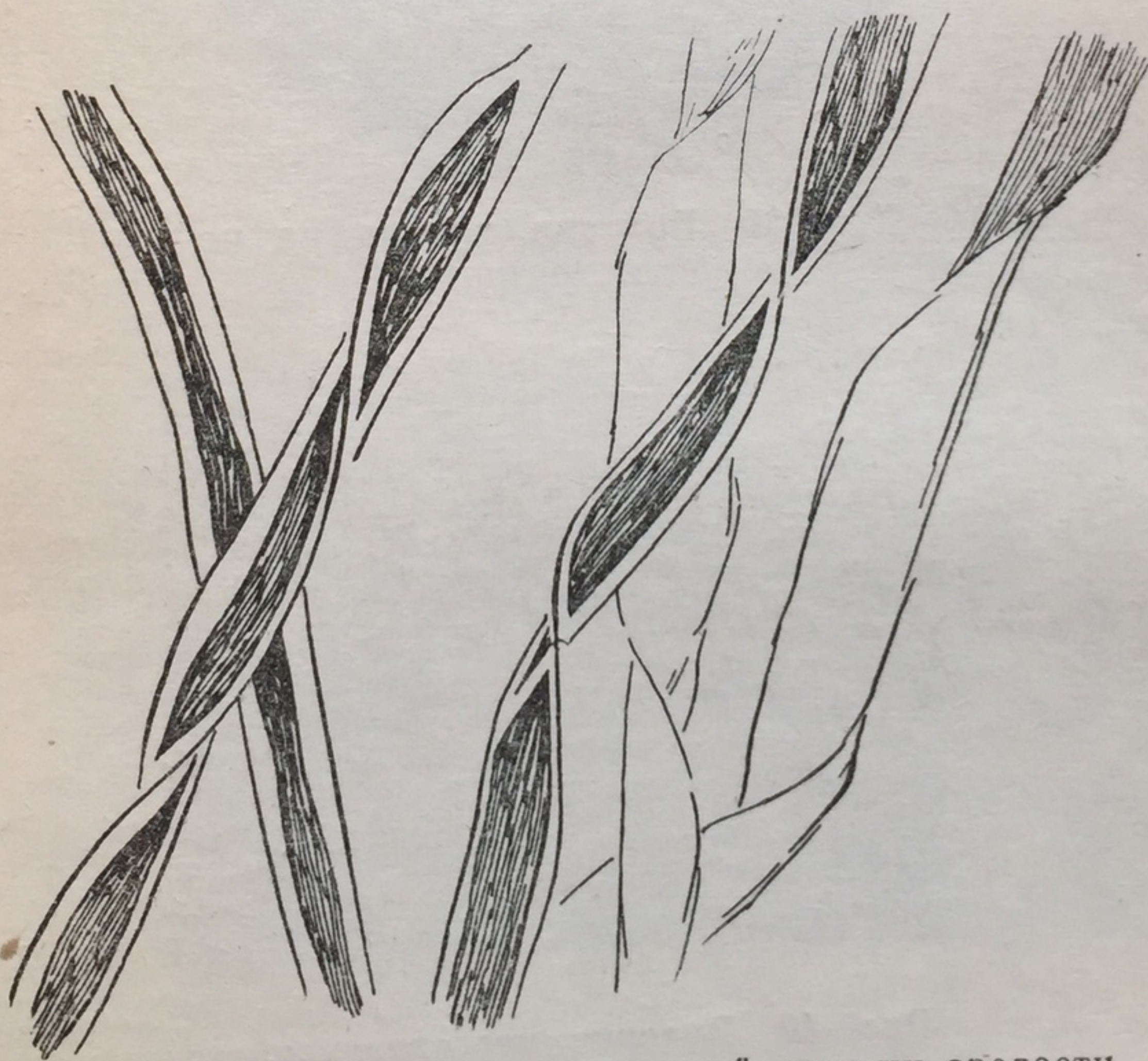


Рис. 38. Волокна хлопка различной степени зрелости.

Наименование волокна	Характерные особенности волокна в продольном положении	Форма поперечного разреза волокна
Пенька	<p>полосатость; канал широкий — в 2—3 раза шире стенок; концы округлые</p> <p>Ф о р м а ц и л и н д р и ч е с к а я: сдвиги более широкие и частые, чем у льна; канал щелевидный, в зависимости от</p>	Приплюснуто-много-сторонняя с щелевидным каналом (рис. 45)

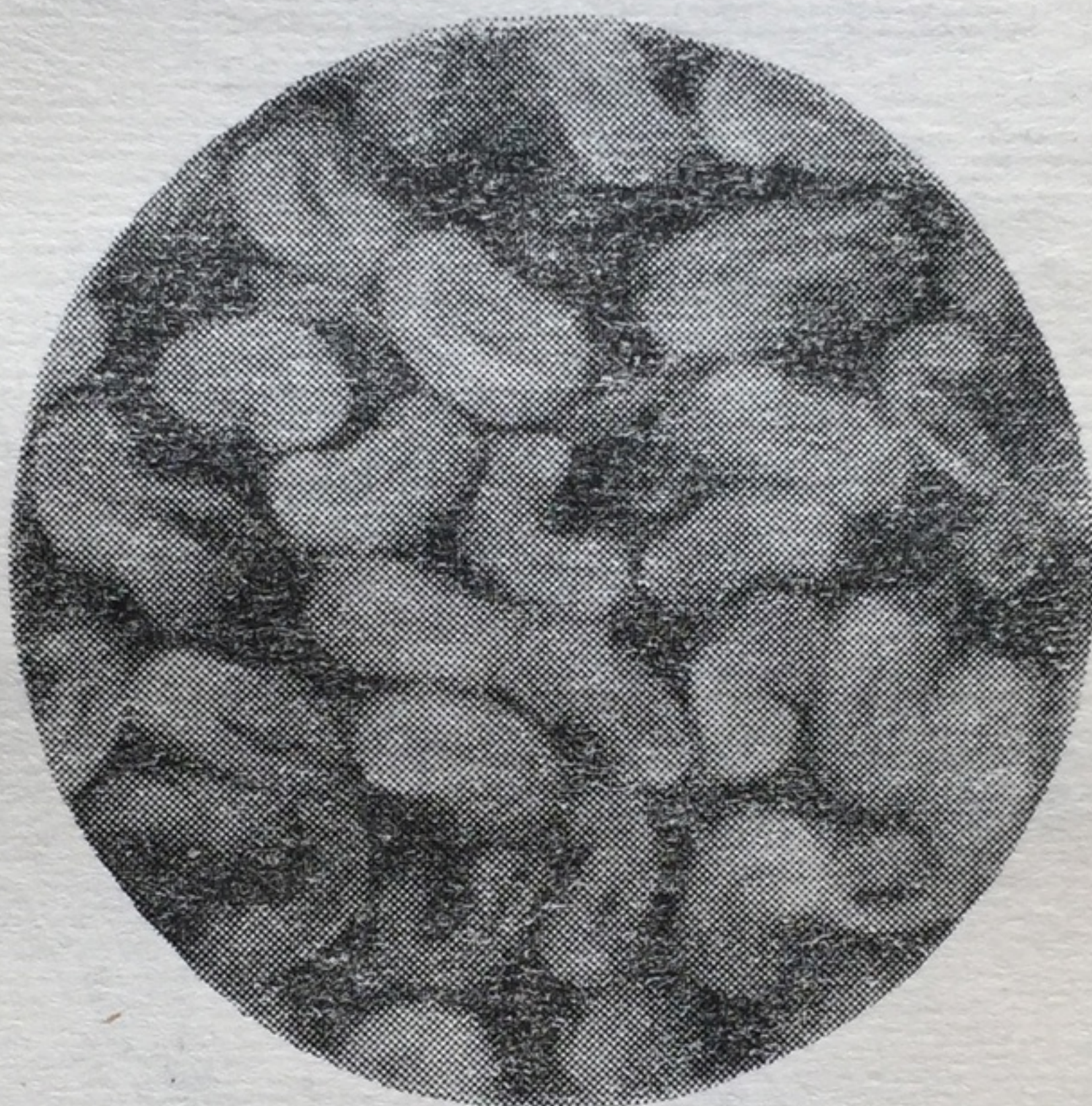


Рис. 39. Волокна хлопка на поперечном разрезе.

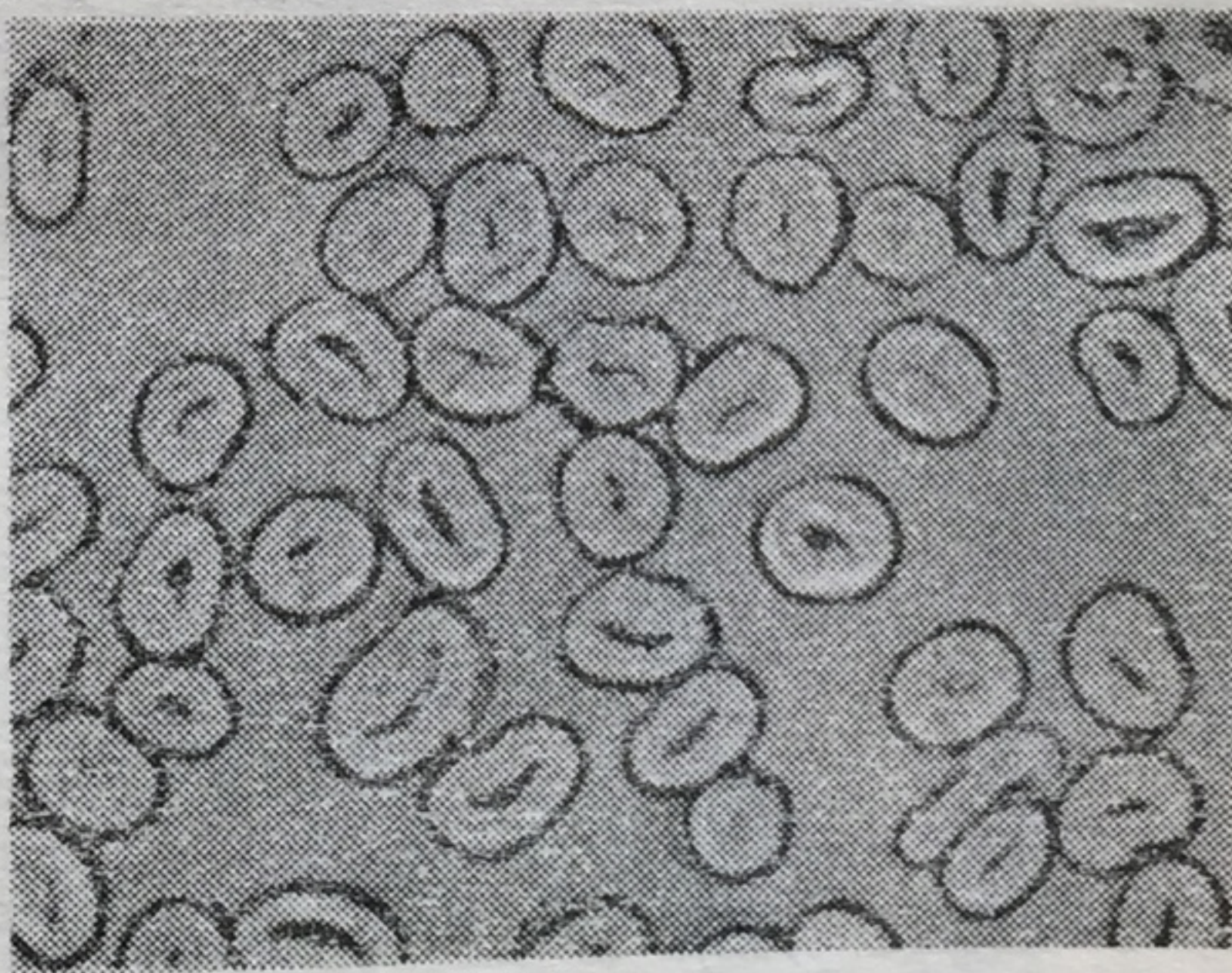


Рис. 40. Волокна мерсеризованного хлопка на поперечном разрезе.

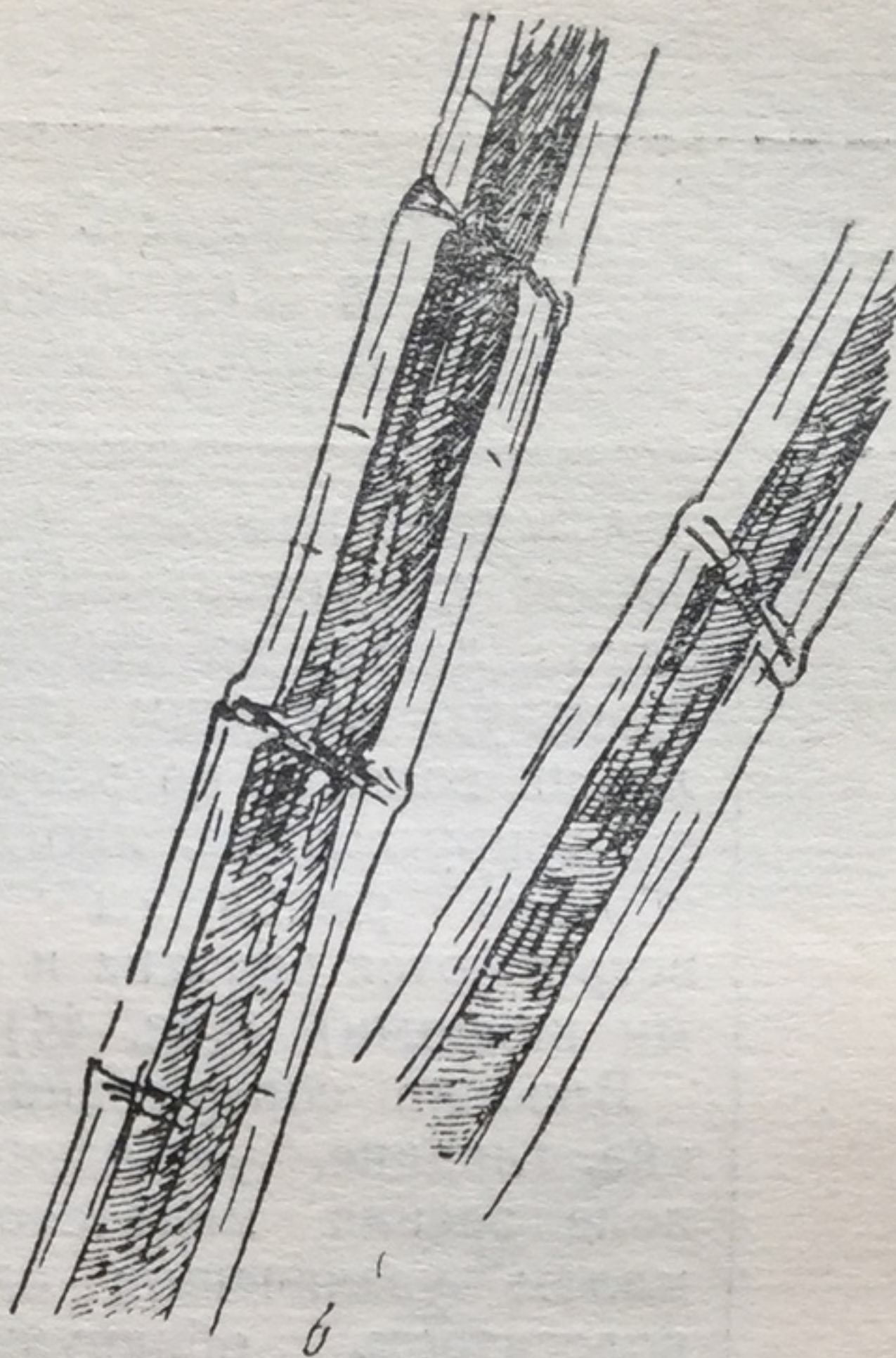
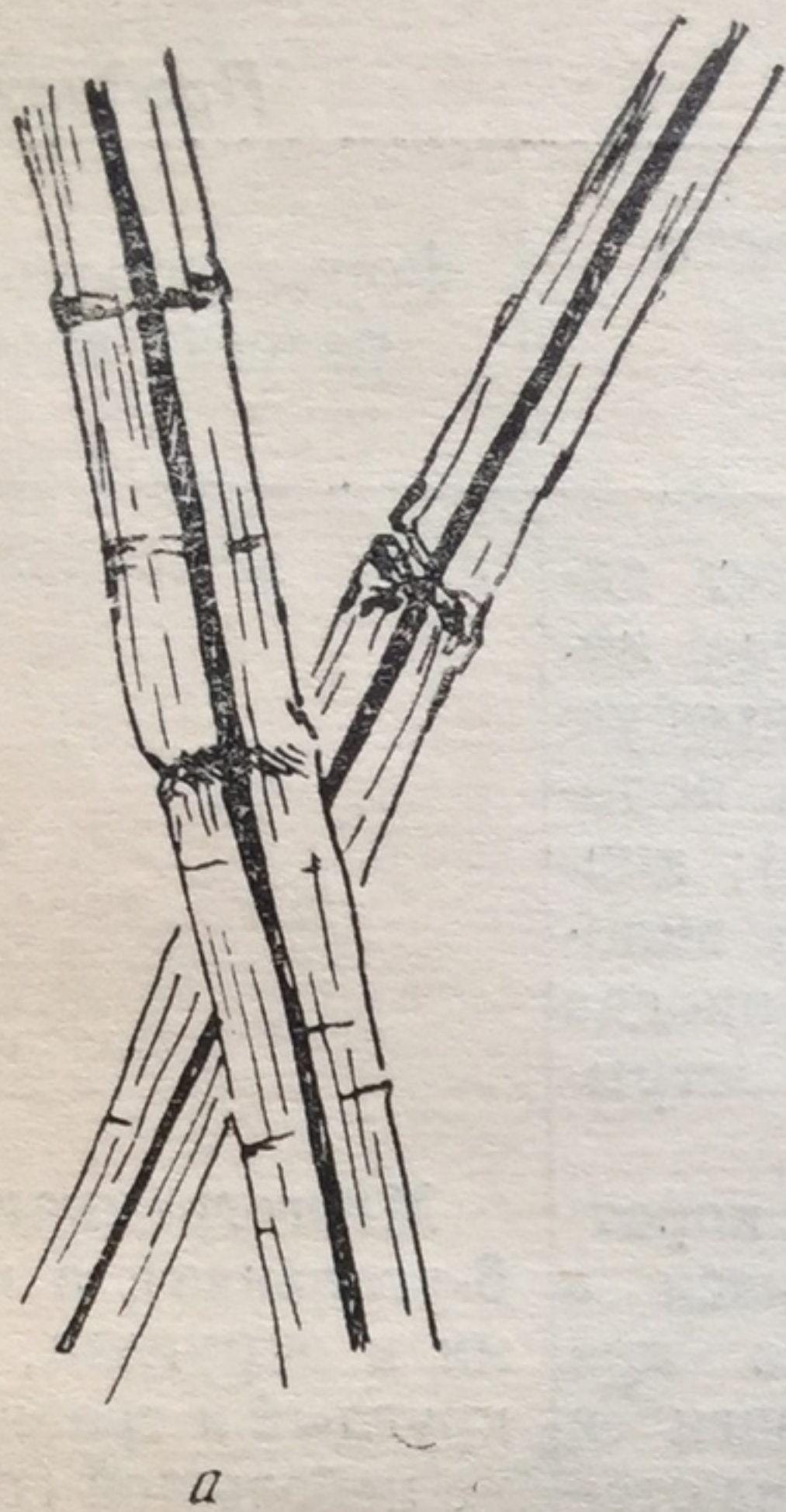


Рис. 41. Волокна льна в продольном положении.
 а—волокна средней части стебля; б—волокна прикорневой ча-
 сти стебля (гипоктиловые).

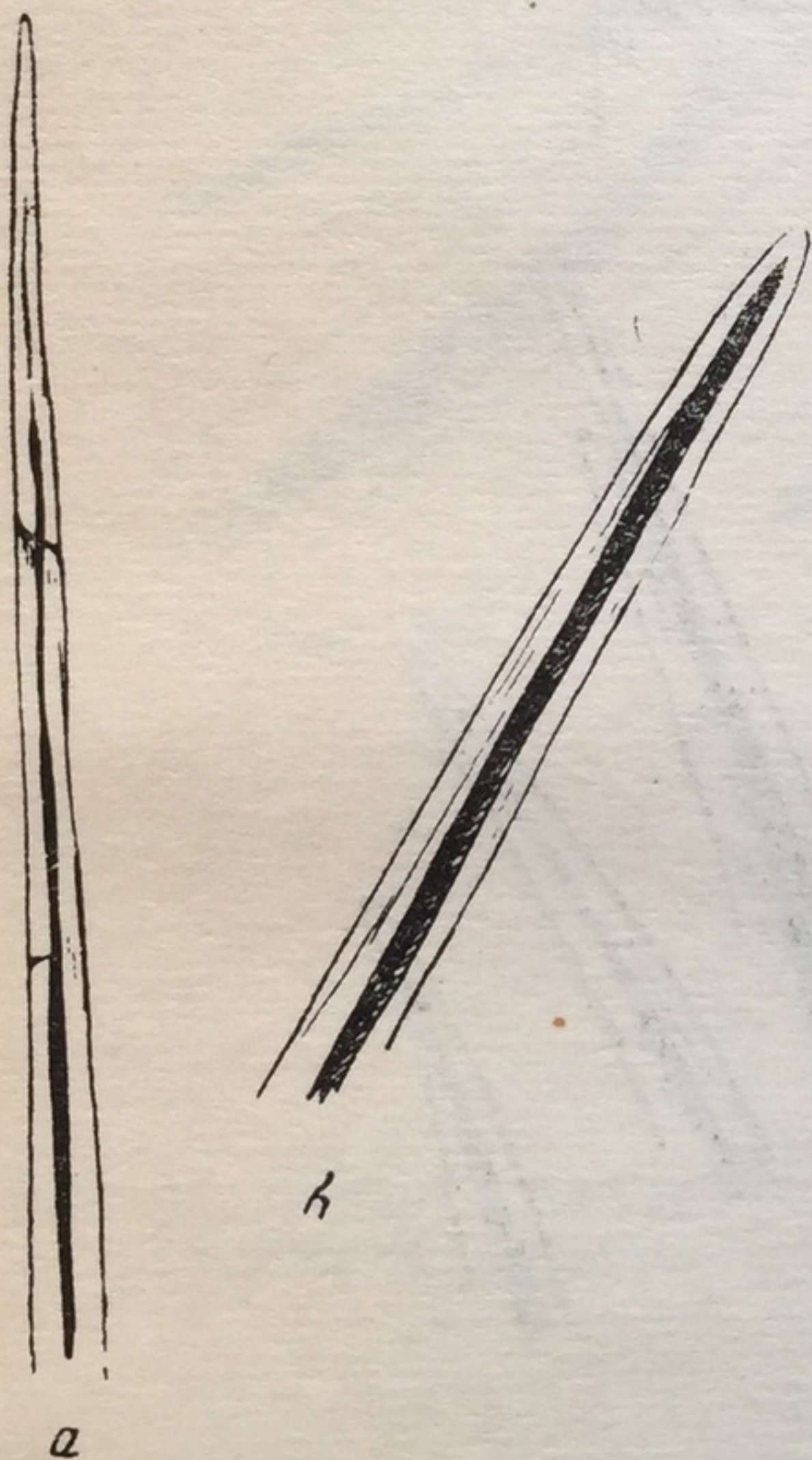


Рис. 42. Концы волокон льна
 а—средняя часть стебля; б—при-
 корневая часть стебля.

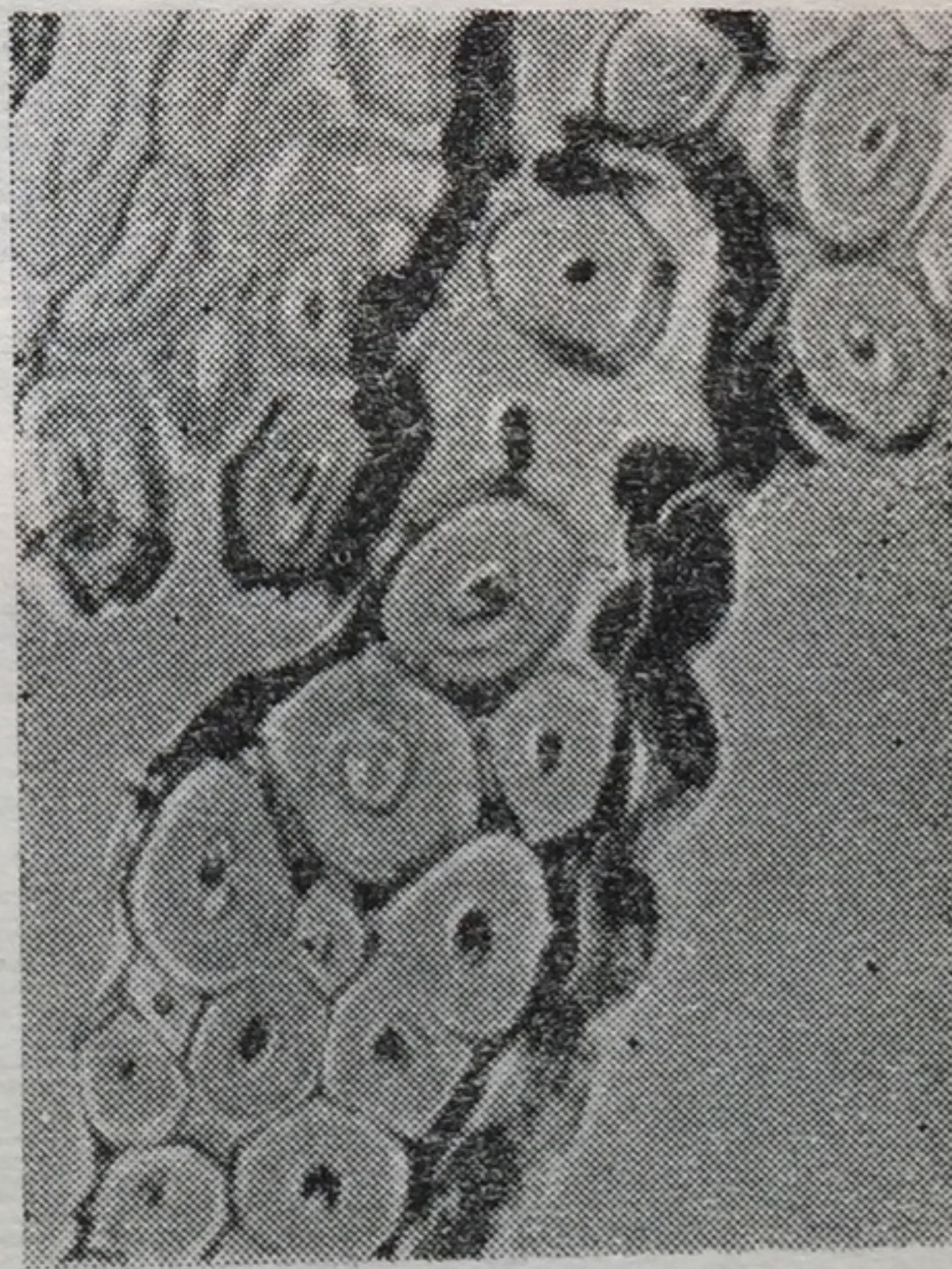


Рис. 43. Волокна льна на
 поперечном разрезе.

Наименование волокна	Характерные особенности волокна в продольном положении	Форма поперечного разреза волокна
Джут	<p>положения волокна может казаться то широким (когда волокно ляжет на его широкую сторону), то узким (при положении волокна на ребро); концы закругленные, иногда вилкообразно раздвоены (иногда встречаются волокна и с острыми концами) (рис. 44)</p> <p>Волокна совершенно короткие, гладкие, уместающиеся в поле зрения микроскопа при малом увеличении; сдвиги и полосатость обнаруживаются лишь в поляризованном свете; канал неравномерный — местами очень широкий, а местами очень узкий и кое-где совершенно прерван, концы закруглены и утолщены (иногда и остры) (рис. 46)</p>	<p>Многогранная (5—6-угольная), а местами и округлая, канал круглый и сравнительно небольшой (рис. 47)</p>

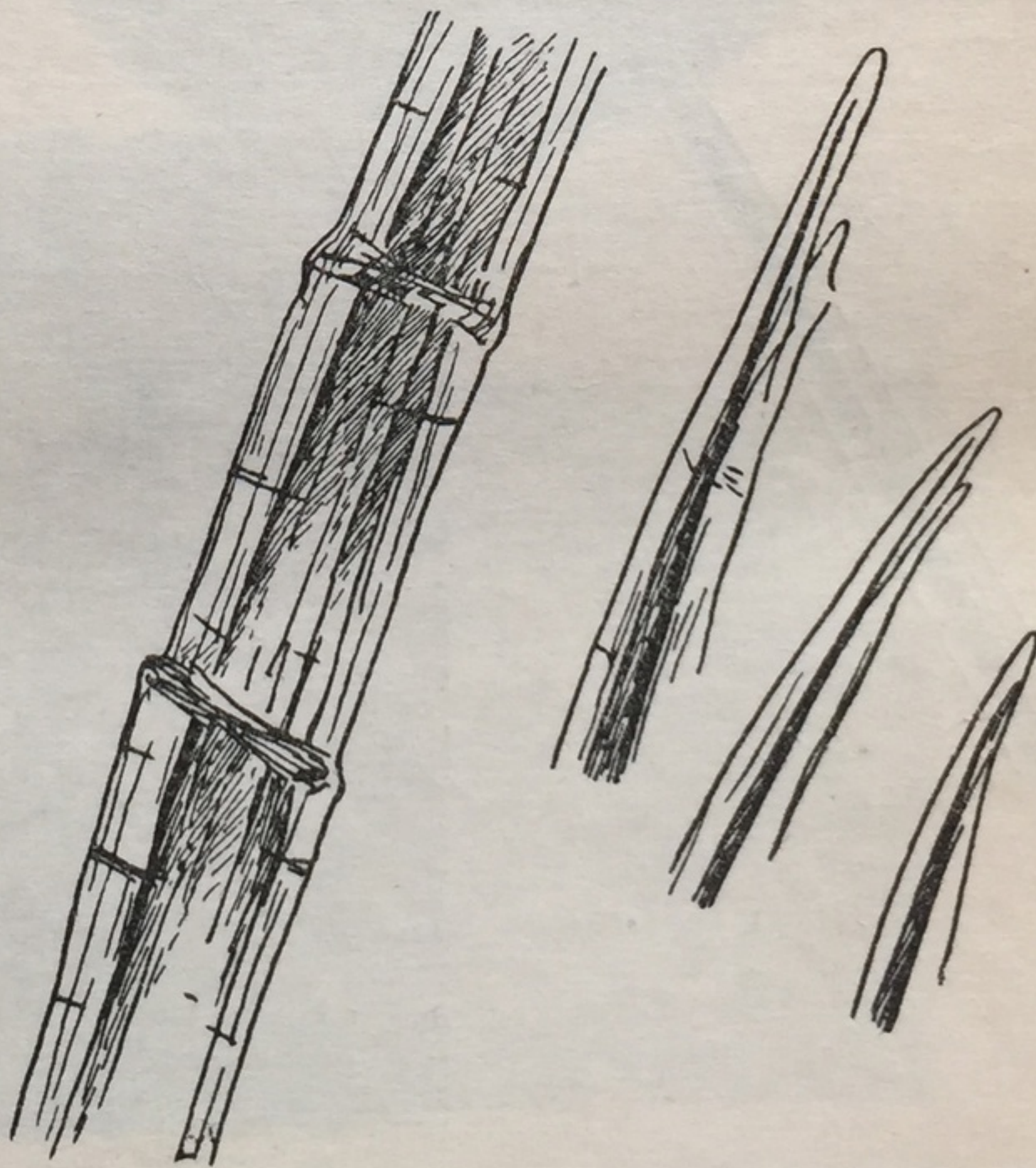


Рис. 44. Волокна пеньки в продольном положении и их концы.

Рис. 45. Волокна пеньки на поперечном разрезе.

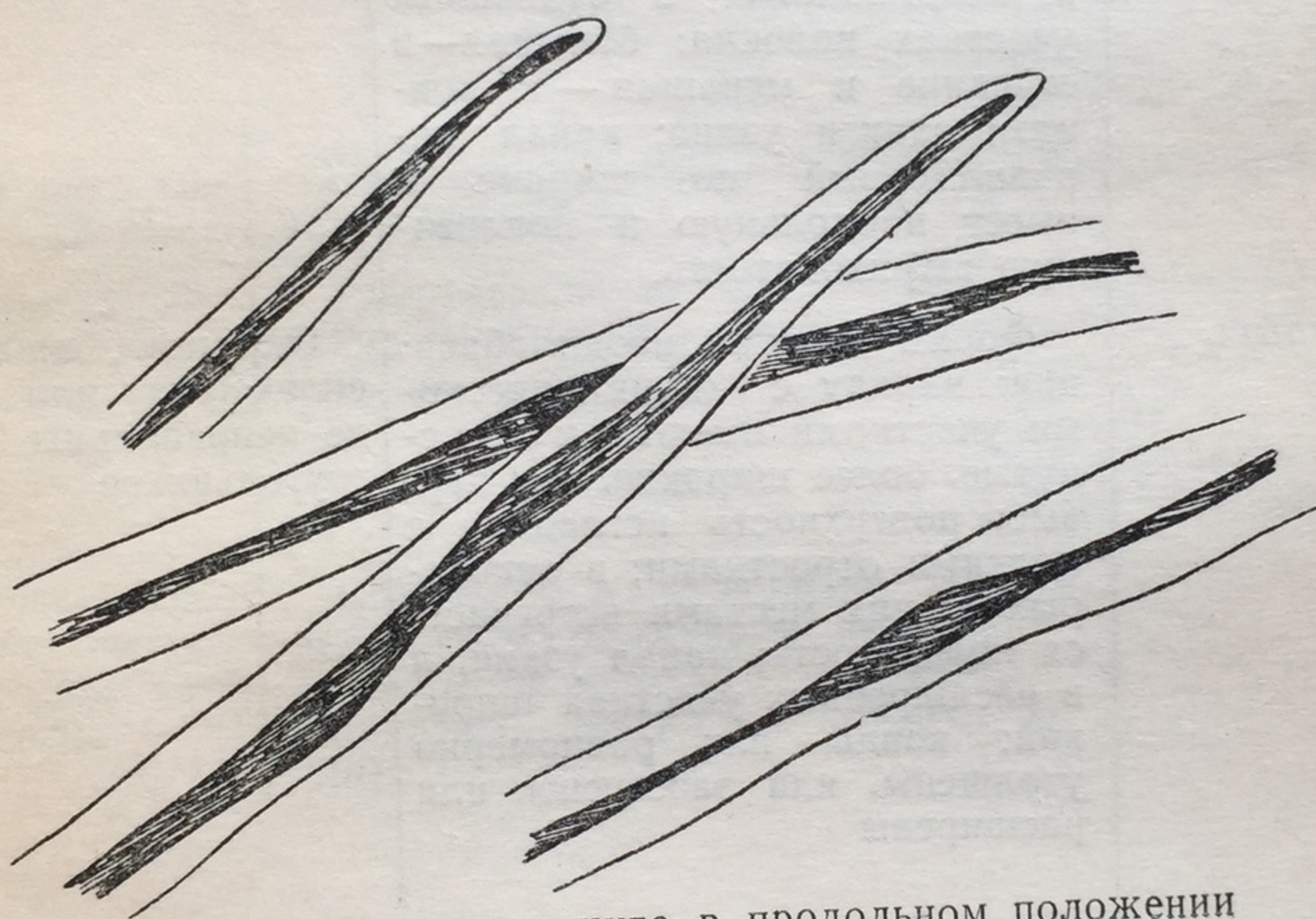
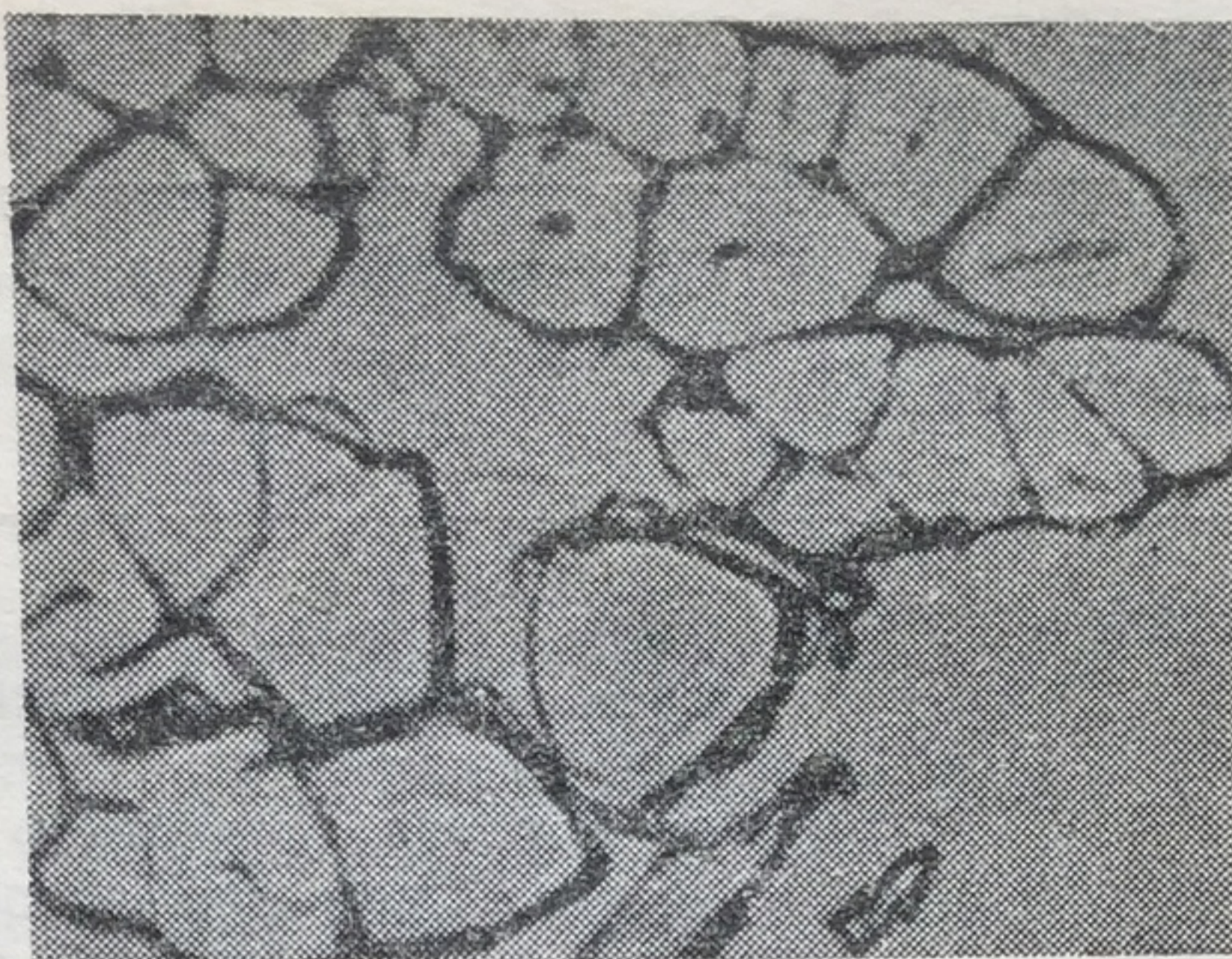
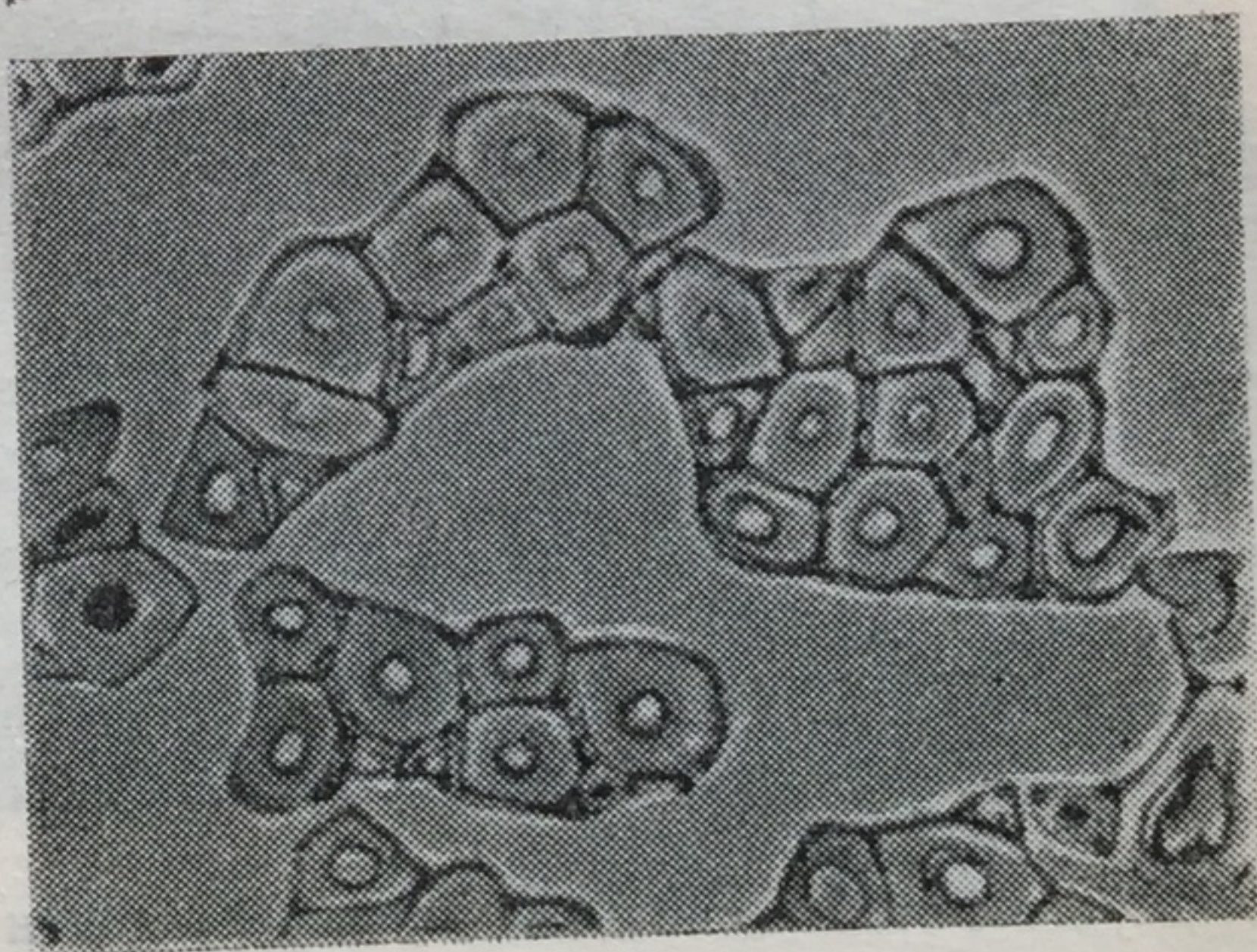


Рис. 46. Волокна джута в продольном положении и их концы.

Рис. 47. Волокна джута на поперечном разрезе.



Наименование волокна	Характерные особенности волокна в продольном положении	Форма поперечного разреза волокна
Рами	Форма лентообразная; встречаются повороты волокна, похожие на извитость хлопка, но в отличие от последнего быстро исчезающие при расправлении их в воде; ширина их колеблется от 40 до 80 микрон и неодинаковая в отдельных участках волокна; большая—в середине и меньшая—к концам; сдвиги узкие; канал неравномерный по ширине и имеет продольную и поперечную штриховатость.	Эллипсоидная со щелевидным каналом (рис. 48)
Кендырь	Форма волокна неоднородная: наряду с цилиндрическими участками имеются и сплюснутые, более широкие, чем первые; поверхность негладкая с мелкими отростками; в некоторых из них местами встречается полосатость; канал узкий, а в расширенных участках широкий; концы или равномерно утолщены, или заострены, или расширены	Округлая, иногда сплюснутая или в виде неправильных многоугольников

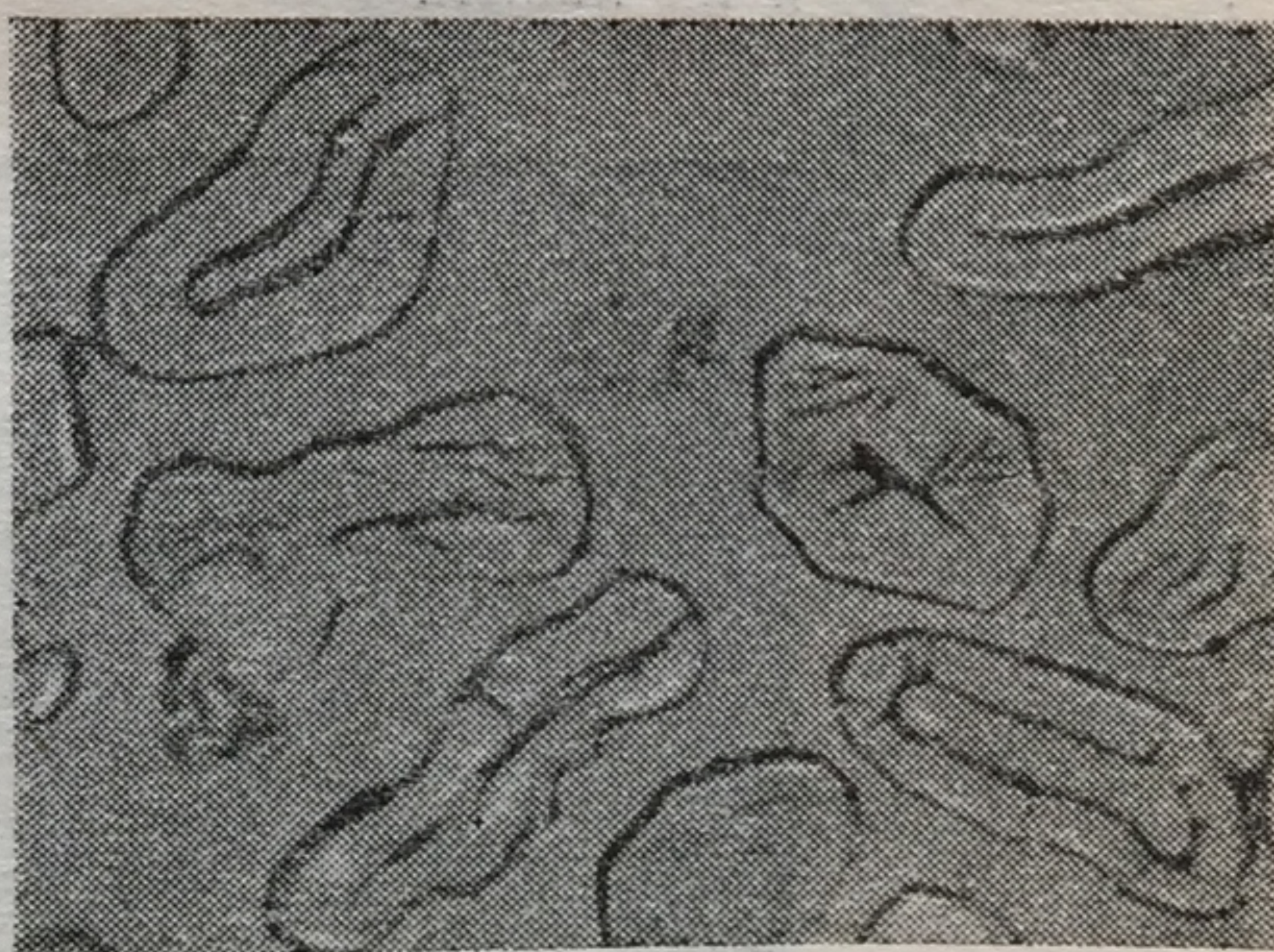


Рис. 48. Волокна рами на поперечном разрезе.

Наименование волокна	Характерные особенности волокна в продольном положении	Форма поперечного разреза волокна
Вискозный шелк	Равномерные по толщине волокна с частыми продольными полосами	В зависимости от состава прядильной ванны форма бывает или неправильная с мелкими зазубринами—рифлями (рис. 49, 50), или округлая с трещинами посередине (рис. 51), или просто округлая (рис. 52)
Медно-аммиачный шелк	Гладкие, равномерные в поперечнике волокна	Круглая (рис. 53)
Ацетатный шелк	Равномерные по толщине волокна с небольшим числом продольных полос	Неправильная с зазубринами—рифлями (диацетатное волокно) (рис. 54) или бобовидная (триацетатное волокно, рис. 55)
Ошерстненные целлюлозные волокна	Сохраняют в продольном и поперечном положении форму волокна, из которого они изготовлены (вискоза, хлопок, лен)	

Рис. 49. Волокна вискозы (обычные, блестящие) на поперечном разрезе.

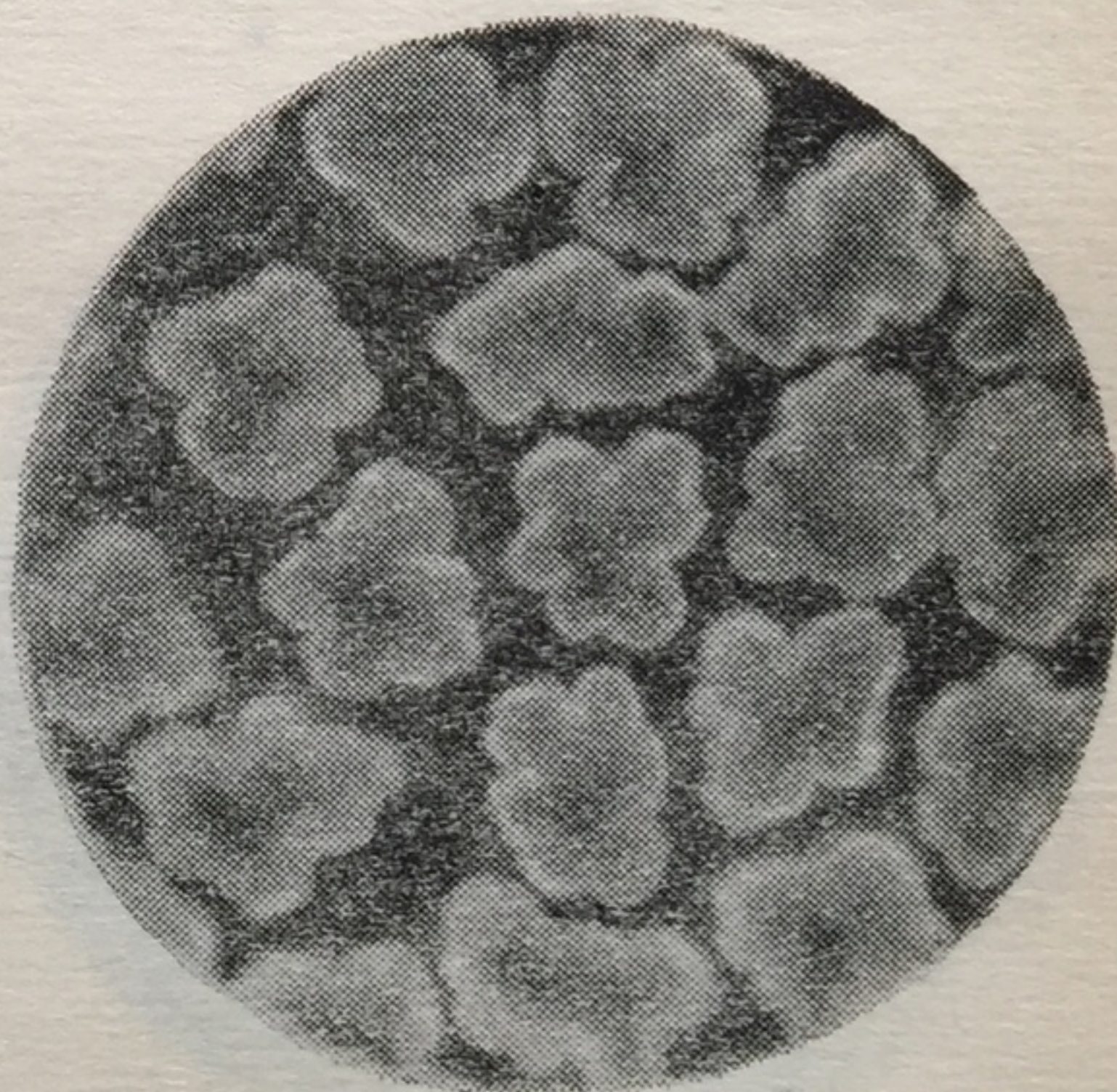




Рис. 50. Матированные волокна вискозы на поперечном разрезе.

Рис. 51. Волокна вискозы, спряденные на серной кислоте, на поперечном разрезе.

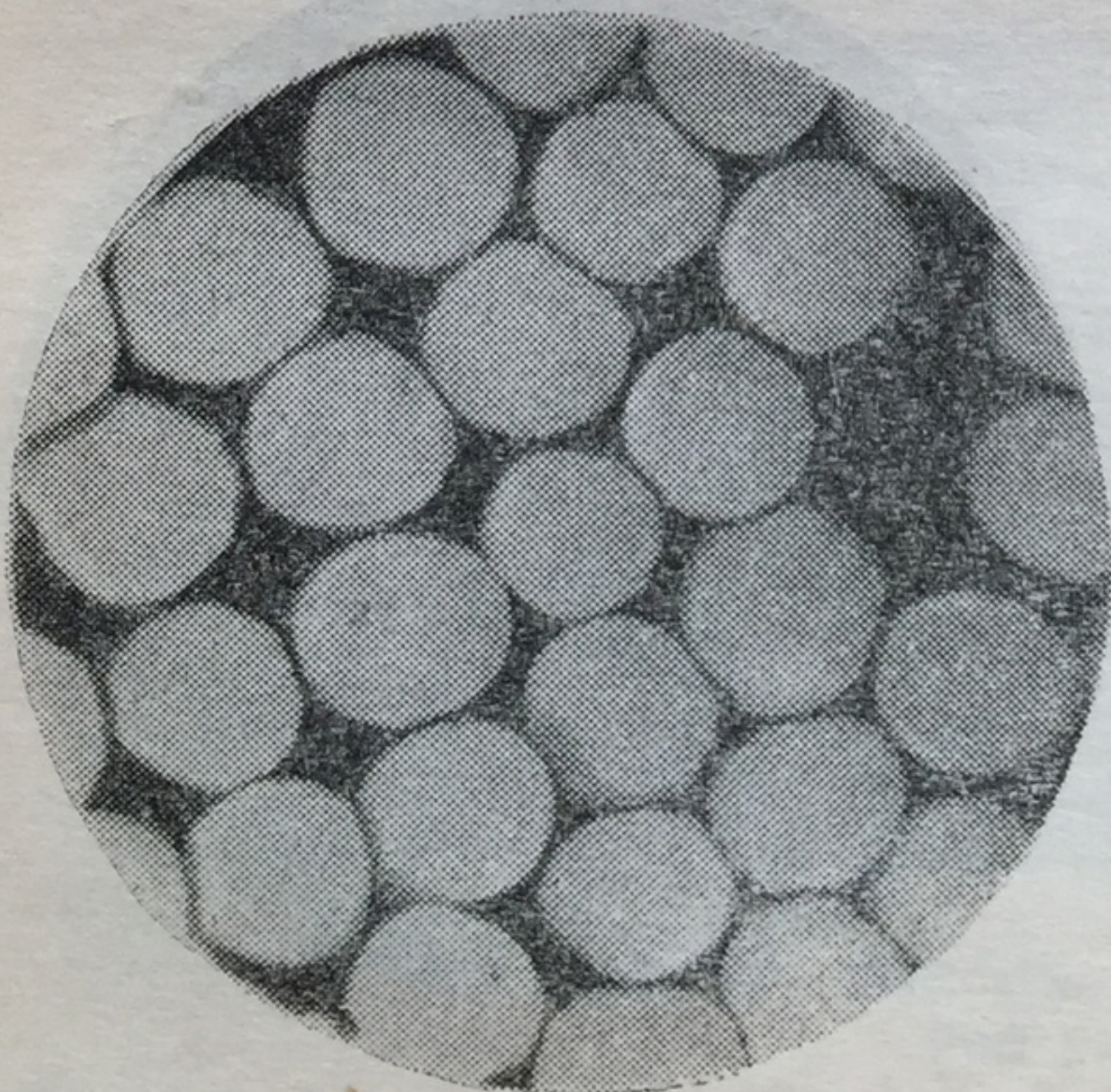
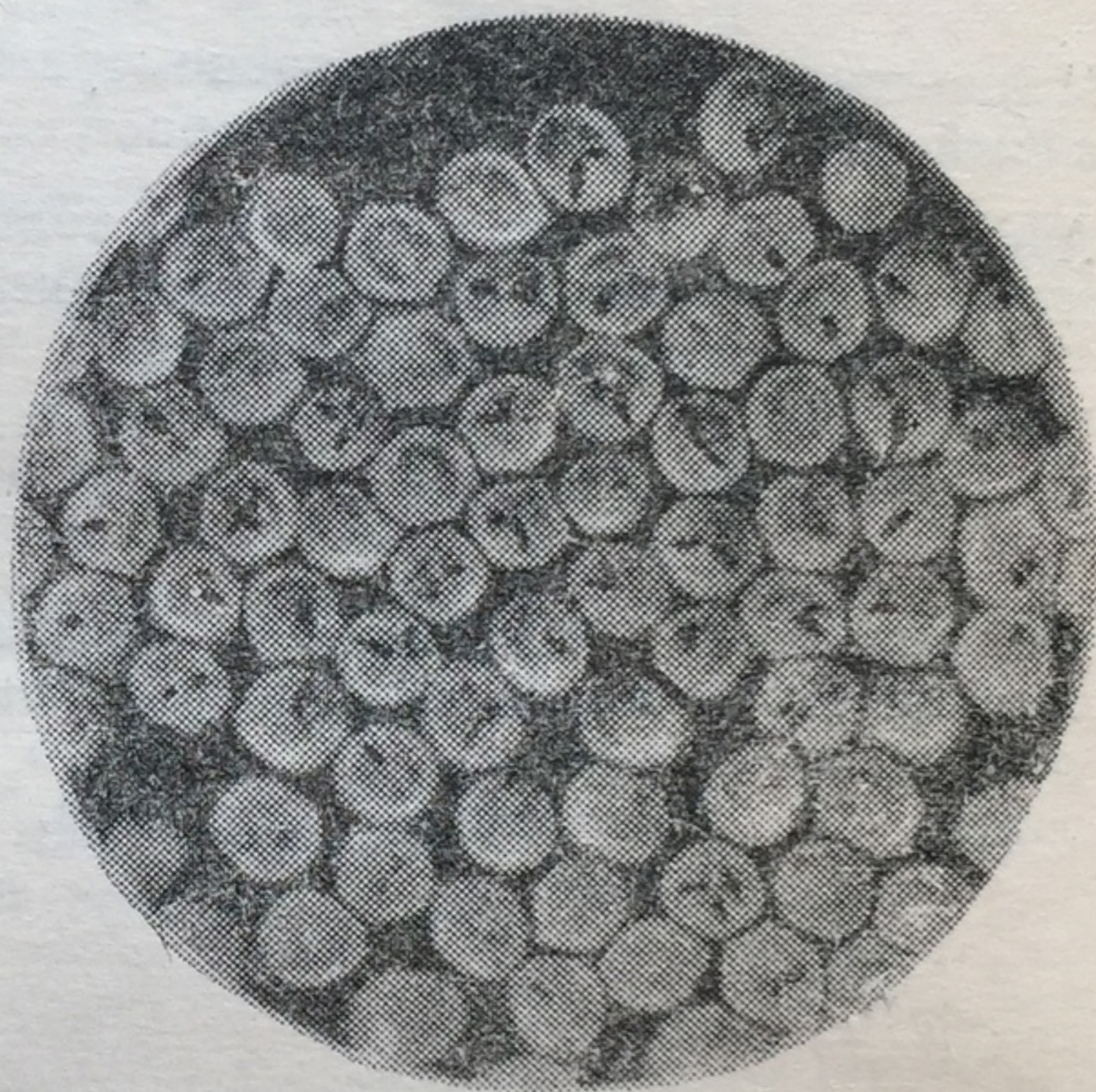


Рис. 52. Волокна вискозы бесконечного прядения на поперечном разрезе.

Рис. 53. Волокна медно-аммиачные на поперечном разрезе.

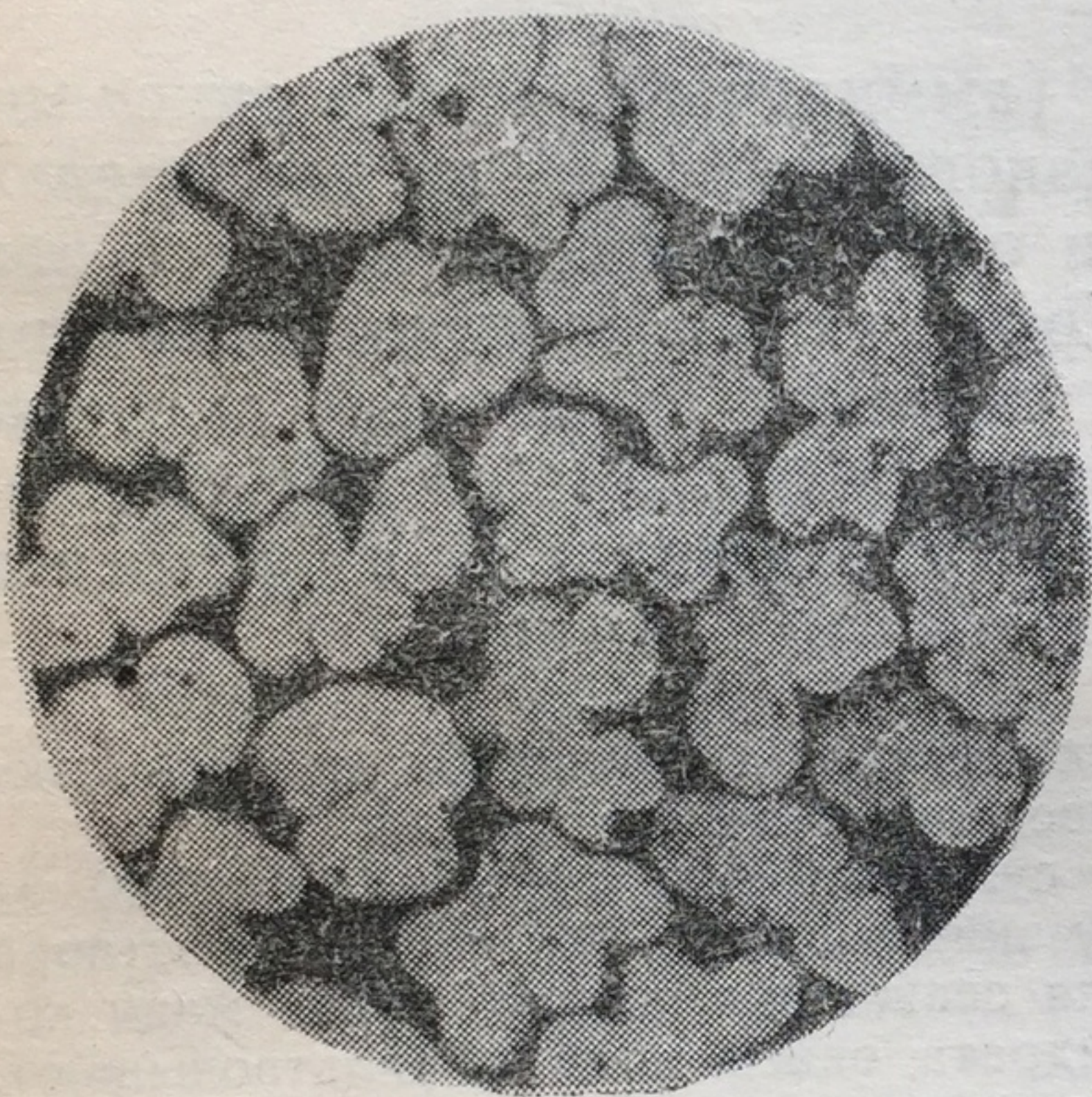
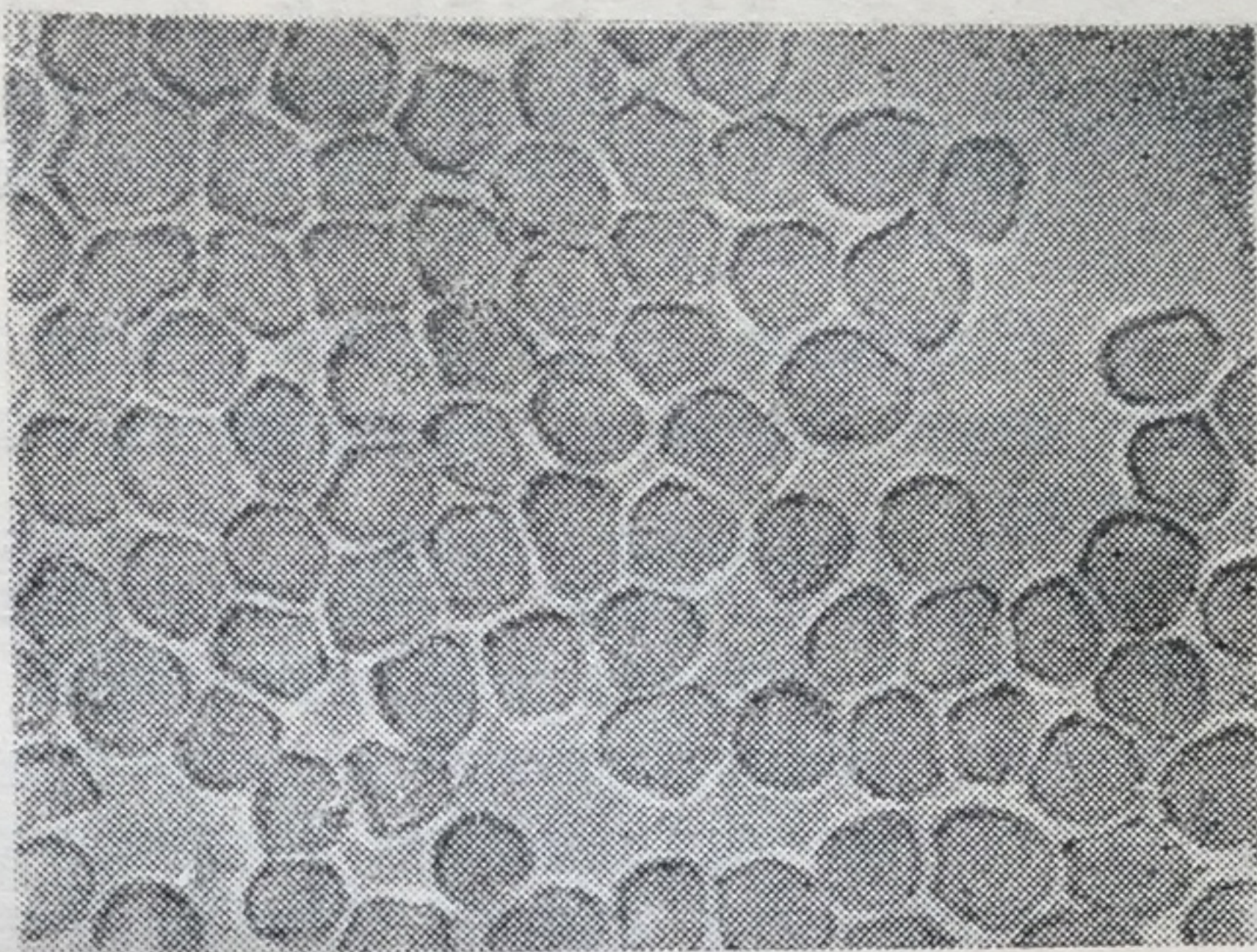
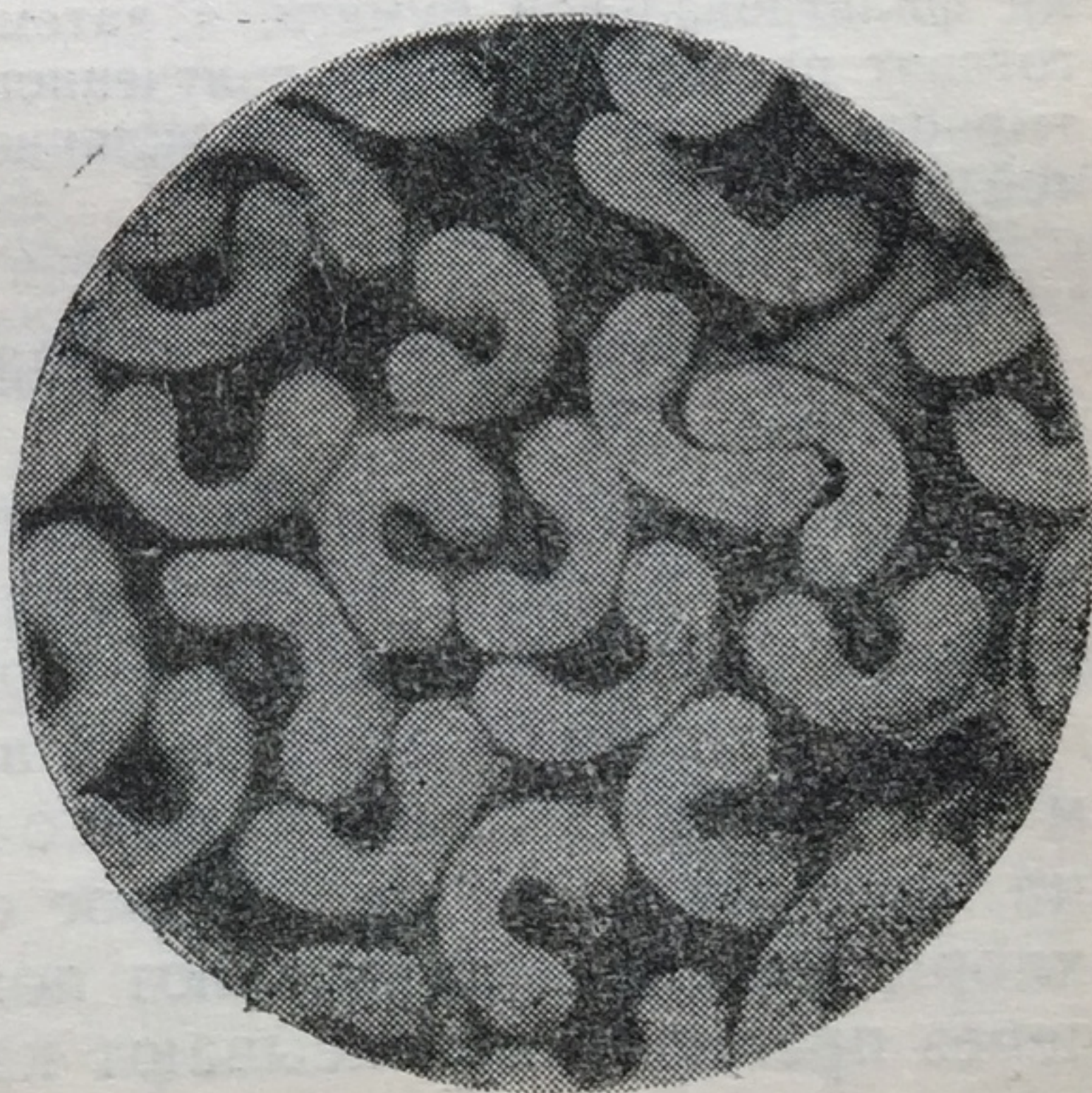


Рис. 54. Волокна диацетатные матированные на поперечном разрезе.

Рис. 55. Волокна триацетатные на поперечном разрезе.



Химическое исследование при установлении вида целлюлозных волокон

1. Общие реакции. Для определения вида целлюлозных волокон применяют следующие основные реактивы.

а) Хлорцинкйод — реактив на клетчатку, окрашивающий ее в розовато-фиолетовый цвет. Появление окрашивания происходит в результате действия йода на амилоид, образующийся из клетчатки при отнятии от нее воды хлоридом цинка. Одревесневшая клетчатка окрашивается хлорцинкйодом от желтого цвета до желто-коричневого.

б) Реактив Швейцера (аммиачный раствор окиси меди). Этот реактив неодинаково действует на ряд целлюлозных волокон, на чем и основано применение его при определении вида их. Кроме того, реактив Швейцера способствует выявлению строения некоторых волокон.

в) Флороглюцин является реактивом на одревесневшие волокна (на лигнин) и окрашивает их от розового цвета до темно-красного.

Приготовление реактивов: хлорцинкйод и флороглюцин готовят по прописям, приведенным на стр. 30, 28.

Реактив Швейцера: 5—6 г сульфата меди растворяют в 100 мл воды; к полученному раствору прибавляют 10% водного раствора едкого натра в достаточном для осаждения гидрата окиси меди количестве. Выпавший осадок гидрата окиси меди отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают вначале между листами фильтровальной бумаги, а затем в сушильном шкафу. Реактив готовят растворением 1 г полученного порошка в 50 мл 25% нашатырного спирта и хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой.

Результаты действия указанных реактивов приведены в табл. 17.

При исследовании целлюлозных волокон, кроме приведенных в табл. 17 реакций, применяются и другие, к числу которых относятся и описанные ниже.

2. Реакция для установления наличия мерсеризованных волокон. Исследуемые волокна помещают на предметное стекло в каплю раствора хлорцинкйода и накрывают покровным стеклом, а затем через препарат просасывают капли воды. Мерсеризован-

Результаты действия на целлюлозные волокна обычно применяемых при их исследовании реактивов

Наименование волокна	Изменение волокон от действия		
	хлорцинкйод	реактив Швейцера	флороглюцин
Хлопок	Окрашиваются в розово-фиолетовый цвет различной интенсивности в зависимости от их зрелости. Мертвые волокна не окрашиваются. Стенки и канал волокон выделяются рельефнее	Небеленые волокна набухают неравномерно с образованием шаровидных вздутий наподобие бус. Беленые волокна набухают равномерно без шаровидных вздутий. При длительном действии реактива происходит растворение клетчатки	Окрашивание не появляется
Мерсеризованный хлопок	Окрашиваются интенсивнее немерсеризованных—принимают синий цвет	Быстро набухают и растворяются	Окрашивание не появляется
Лен	Волокна окрашиваются неравномерно в темно-фиолетовый цвет, при этом сдвиги принимают более отчетливый вид	Волокна набухают неравномерно и принимают узловатое строение; стенки укорачиваются; канал приобретает зигзагообразный вид; полосатость и слоистость становится более отчетливыми. Растворяются медленно	Окрашивание не всегда и очень слабое красно-фиолетовое
Гипоктиловые волокна	Окрашиваются неравномерно—принимают фиолетовую с желтыми участками окраску	Характерных изменений в волокне не происходит	Фиолетово-красное окрашивание
Пенька	Неравномерно окрашиваются в желто-фиолетовый цвет	Волокна набухают с образованием поперечной складчатости, переходящей в волнообразную форму. Складчатость чаще наблюдается в канале, а иногда и в стенках. Выступает более	Умеренное фиолетово-красное окрашивание

Наименование волокна	Изменение волокон от действия		
	хлорцинкйод	реактив Швейцера	флороглюцин
Джут	Волокна, не подвергшиеся длительной химической мацерации, розовато-фиолетового окрашивания не дают (реакция на клетчатку); после длительной мацерации волокна окрашиваются от реактива в розовато-фиолетовый цвет	отчетливо продольная полосатость. Растворяются очень медленно Слабое набухание без растворения; мацерированные волокна могут растворяться	Сильное фиолетово-красное
Рами	Волокна окрашиваются в розовато-фиолетовый цвет	Стенки разбухают; волокна укорачиваются; канал приобретает слабый извилистый вид; слоистость и полосатость выступают отчетливее	Окрашивание не появляется
Кендырь	Окрашиваются в розовато-фиолетовый цвет, при этом сдвиги становятся заметнее	То же, что и у рами	То же
Вискозный шелк	Окрашиваются в красно-фиолетовый цвет	Сильно разбухают, а затем медленно растворяются	»
Медно-аммиачный шелк	Окрашиваются в красно-фиолетовый цвет	Сильно набухают, затем медленно растворяются	»
Ацетатный шелк	Окрашиваются в желтый или желтовато-коричневый цвет	Сильно набухают, но не растворяются	»
Нитрошелк	Окрашиваются в красно-фиолетовый цвет	Разбухают, а затем медленно растворяются	»
Ошерстненное вискозное волокно	То же	Не растворяются	»

ные волокна при этом приобретают голубой цвет, а немерсеризованные остаются неокрашенными.

На исследуемый материал (пряжа, ткань) наносят по несколько капель 40% раствора едкого натра. Через 5—10 минут образец промывают до удаления щелочи, а затем помещают в раствор красного конго, после чего его вновь промывают водой. В случае мерсеризованного хлопка весь материал окрасится равномерно; в немерсеризованном же материале место, подвергавшееся обработке едким натром, окрасится более интенсивно (метод Давида). Проба основана на том, что мерсеризованный материал, с одной стороны, окрашивается сильнее, чем немерсеризованный, а с другой — повторная мерсеризация уже не влияет на степень окрашивания волокон.

Волокна помещают на 10—15 минут при температуре 50° в раствор красного конго (1 г/л), затем их промывают в течение 5—7 минут холодной водой, а потом обрабатывают 10% раствором серной кислоты: немерсеризованные волокна окрашиваются в синий цвет, а мерсеризованные — в интенсивный темно-синий.

3. Реакция Ганаусека для отличия льна от пеньки. Волокна помещают на предметные стекла в каплю хромовой смеси (насыщенный раствор хромпика в концентрированной серной кислоте, разбавленный водой 1:1), накрывают покровным стеклом и рассматривают под микроскопом. Волокна льна быстро набухают, а затем растворяются, канал при этом принимает извилистую форму и под влиянием реактива распадается на отдельные членики. Волокна пеньки также набухают, а потом растворяются, но значительно медленнее льна; канал сохраняется прямым, а на концах волокна образуется расширение; вилообразная форма концов выявляется более отчетливо.

4. Реакция Беренса для отличия джута от льна и пеньки. Волокна обрабатывают концентрированной соляной кислотой с добавлением кристалла хлората калия; затем их отжимают между листами фильтровальной бумаги и подвергают действию водного раствора аммиака. Небеленые джутовые волокна принимают кроваво-красное окрашивание, а беленые — красно-бурое.

5. Реакция для установления вида искусственного целлюлозного волокна. Несколь-

ко исследуемых волокон помещают в раствор дифенил-амин в концентрированной серной кислоте. При волокнах нитроцеллюлозного шелка появляется синее окрашивание; при других же видах искусственных целлюлозных волокон окрашивания не появляется.

Волокна обрабатывают в течение 2—5 минут при температуре 40° раствором красителя прямого черного концентрацией 3 г/л, а затем тщательно промывают водой: при этом вискозные волокна принимают черное окрашивание, медно-аммиачные — темно-серое, ацетатное волокно не окрашивается вовсе или принимает зеленоватый оттенок.

При обработке волокон в течение 3—5 минут раствором перманганата калия концентрации 3 г/л ацетатное волокно принимает глубоко-черное окрашивание, а медно-аммиачные и вискозные волокна — темно-серое.

Ацетатное волокно растворяется в ацетоне, вискозное и медно-аммиачное волокна не растворяются.

6. Реакции для установления вискозных и медно-аммиачных волокон. Волокна обрабатывают концентрированной серной кислотой удельного веса 1,84: вискозное волокно через несколько минут окрашивается в красно-коричневый цвет, а медно-аммиачное принимает желтое окрашивание, которое через 40—60 минут переходит в желто-коричневое.

При действии пикрокармина в течение 2—3 минут на холоду, вискозные волокна окрашиваются в слабо розовый цвет, а медно-аммиачные — в сине-красный.

Приготовление пикрокармина: 2 г чистой карминовой кислоты растворяют в 10 мл дистиллированной воды и к полученному раствору добавляют избыток аммиака. Кипятят до исчезновения запаха аммиака, а затем по охлаждении приливают 15 мл 3% раствора пикриновой кислоты, нейтрализованной аммиаком. Смесь подкисляют соляной кислотой и доводят водой до 100 мл.

Вискозное волокно определяют по присутствию в нем остаточной серы. Для этого 0,01 г исследуемого материала помещают в пробирку длиной не более 10 мм, прибавляют 2 мл 18% соляной кислоты и 3—4 кристалла хлорида закисного свинца. Отверстие пробирки закрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором ацетата свинца. Содержимое пробирки нагревают до кипения и кипятят 2—3 минуты на слабом пламени, а затем оставляют в покое. Через полчаса на внутренней по-

верхности фильтровальной бумаги при вискозных волокнах отмечается потемнение.

Медно-аммиачные волокна можно отличить от вискозных по наличию в них остаточной меди. Для обнаружения меди не менее 0,02 г материала озоляют в фарфоровом тигельке; зольный остаток растворяют в 4—5 каплях 10% соляной кислоты. Солянокислый раствор выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в 2—3 каплях дистиллированной воды и с получением раствора производят реакцию на медь, описанную на стр. 161.

Примечание. Две последние реакции, приведенные выше, применяют для определения вида неокрашенных волокон, так как сера и медь могут быть занесены на искусственные волокна с красителями. При сравнительном же исследовании волокон этот признак сохраняет свое значение и при окрашенном материале.

7. Реакции на ошерстевенные целлюлозные волокна. Ошерстевенные волокна помещают в раствор морфина в 80% серной кислоте: появляется красно-фиолетовое окрашивание (реакция на формальдегид).

Ошерстевенные волокна заливают 1—2 мл 5% раствора едкой щелочи и осторожно нагревают в кипящей водяной бане в течение 4—5 минут. По остывании жидкость нейтрализуют 18% серной кислотой, затем к ней добавляют равное количество той же кислоты и 3—4 капли фуксинсернистой кислоты. По истечении 10—15 минут появляется красно-фиолетовое окрашивание (реакция на формальдегид).

§ 5. Установление вида белковых волокон

Микроскопическое исследование

Различного вида белковые волокна, сходные между собой по результатам пробы на горение, биуретовой реакции и реакциям с азотной и пикриновой кислотами, отличаются друг от друга по своему строению и по отношению к некоторым реактивам.

Морфологические особенности этой группы волокон и их изменения под влиянием действия аммиачного раствора окиси меди приведены в табл. 18.

Характерные особенности белковых волокон

Наименование волокна	Характерные особенности волокна в продольном положении	Форма поперечного срез за волокна	Отношение к реактиву Швейцера
Шерсть (натуральная)	<p>На поверхности имеются в виде чешуек клетки (рис. 56), в некоторых волокнах наблюдается и мозговой канал</p> <p>Происхождение шерсти устанавливают на основании морфологического ее исследования</p>	Округлая с видимым иногда сердечником	Не действует
Шерсть утильная	Волокна имеют изломы, рваные трещины, стертость чешуек, резкие колебания в длине отдельных волокон, различно окрашенные отдельные волокна	То же	Не действует

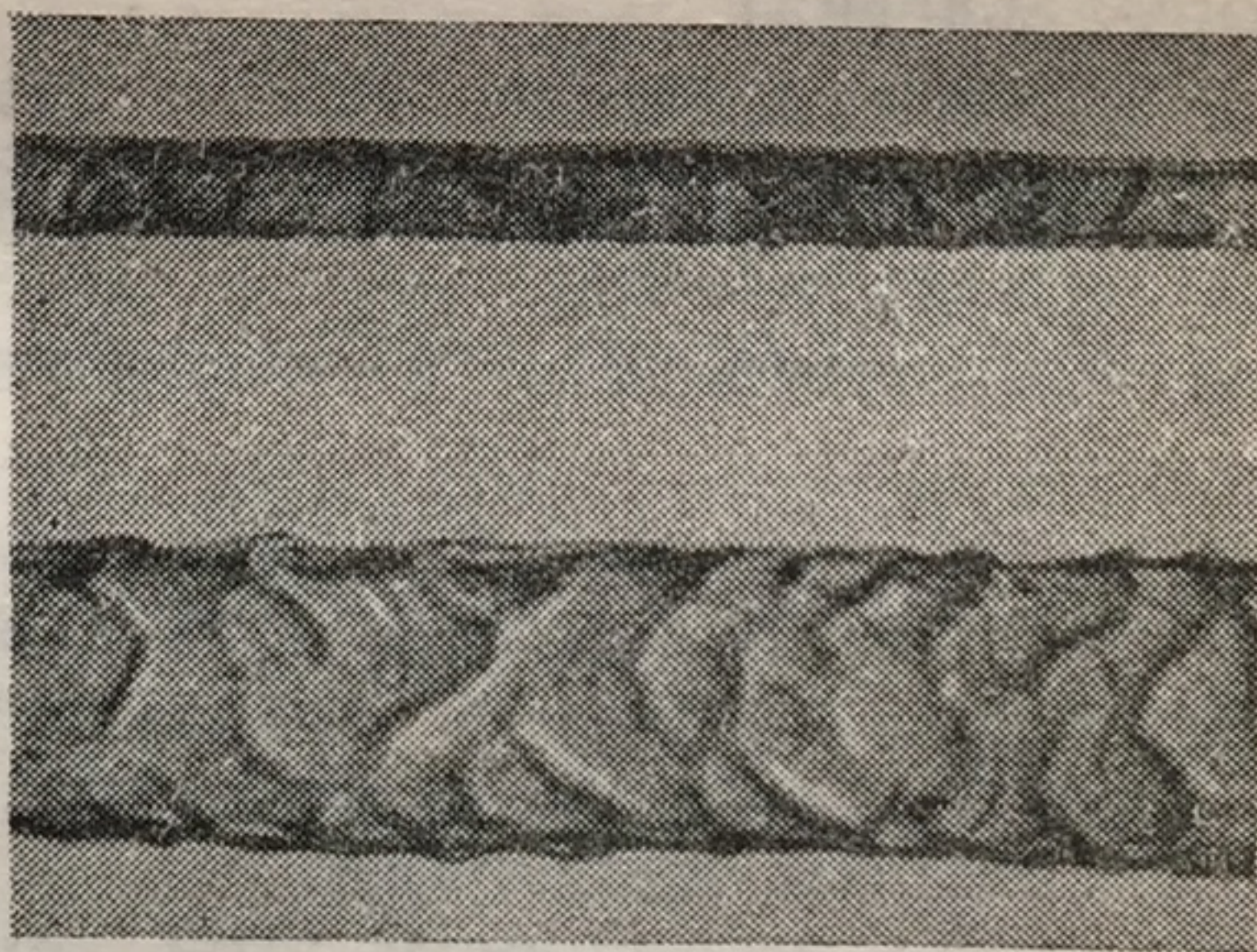


Рис. 56. Волокна шерсти овцы в продольном положении.

Наименование волокна	Характерные особенности волокна в продольном положении	Форма поперечного среза волокна	Отношение к реактиву Швейцера
Натуральный шелк-сырец	Две склеенные между собой нити. При обработке горячей водой или раствором мыла сдвоенные нити распадаются на одиночные	Два треугольника, заключенные в оболочку (рис. 57)	Само волокно (фиброин) растворяется, а его оболочка (серицин) не растворяется и собирается складками
Натуральный шелк вареный (дегумированный)	Волокна гладкие неодинаковой толщины с заметной неравномерностью в поперечнике	Форма треугольная, иногда и вытянутая (рис. 58)	Растворяется
Шелк туссор	Лентообразные волокна с продольной штриховатостью (рис. 59)	Вид сильно вытянутого треугольника (рис. 60)	Растворяются, но медленнее, чем волокна культурного шелкопряда, неравномерно. Полного растворения волокон не происходит

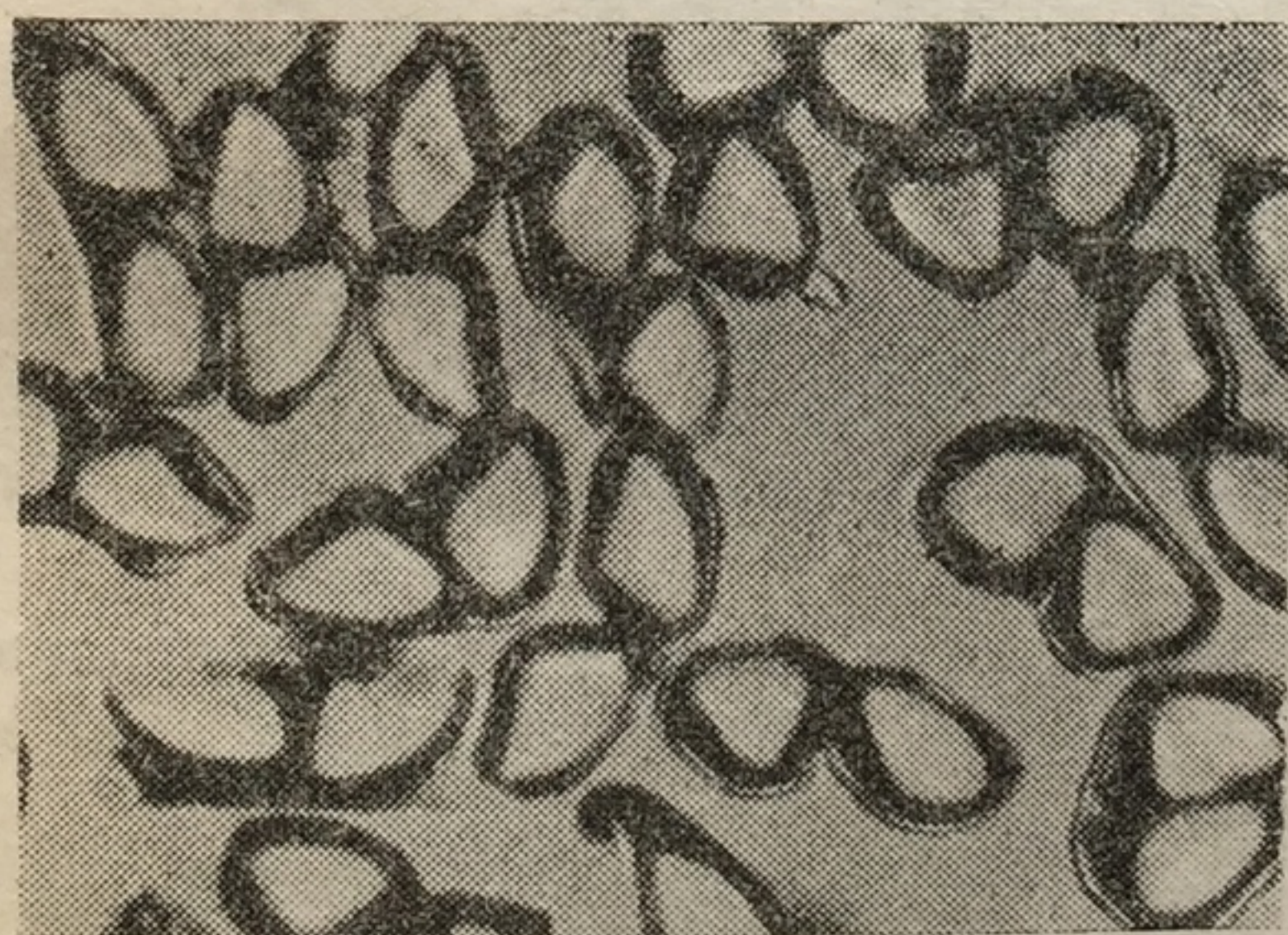


Рис. 57. Волокна шелка-сырца на поперечном разрезе.

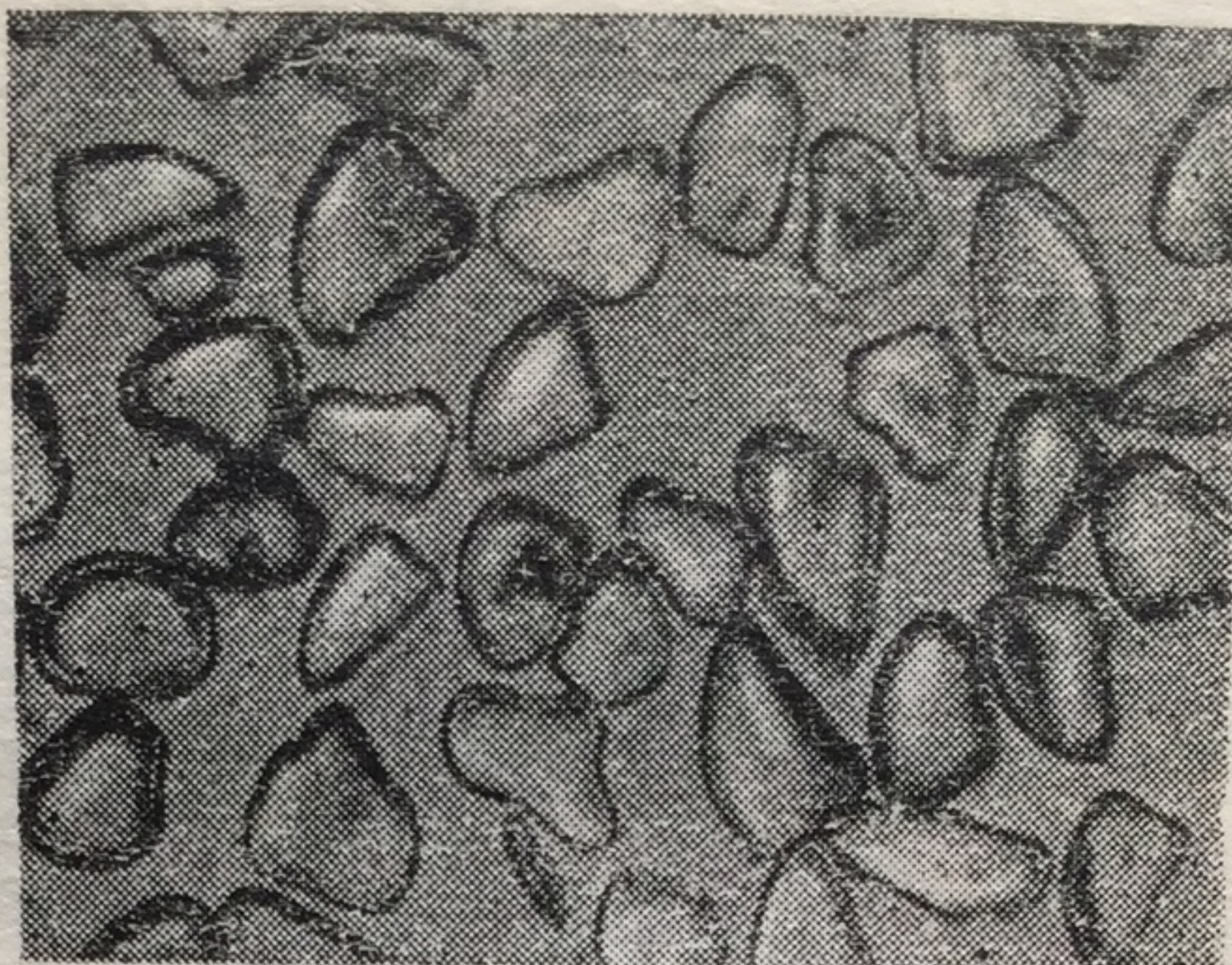


Рис. 58. Волокна дегумированного шелка на поперечном разрезе.

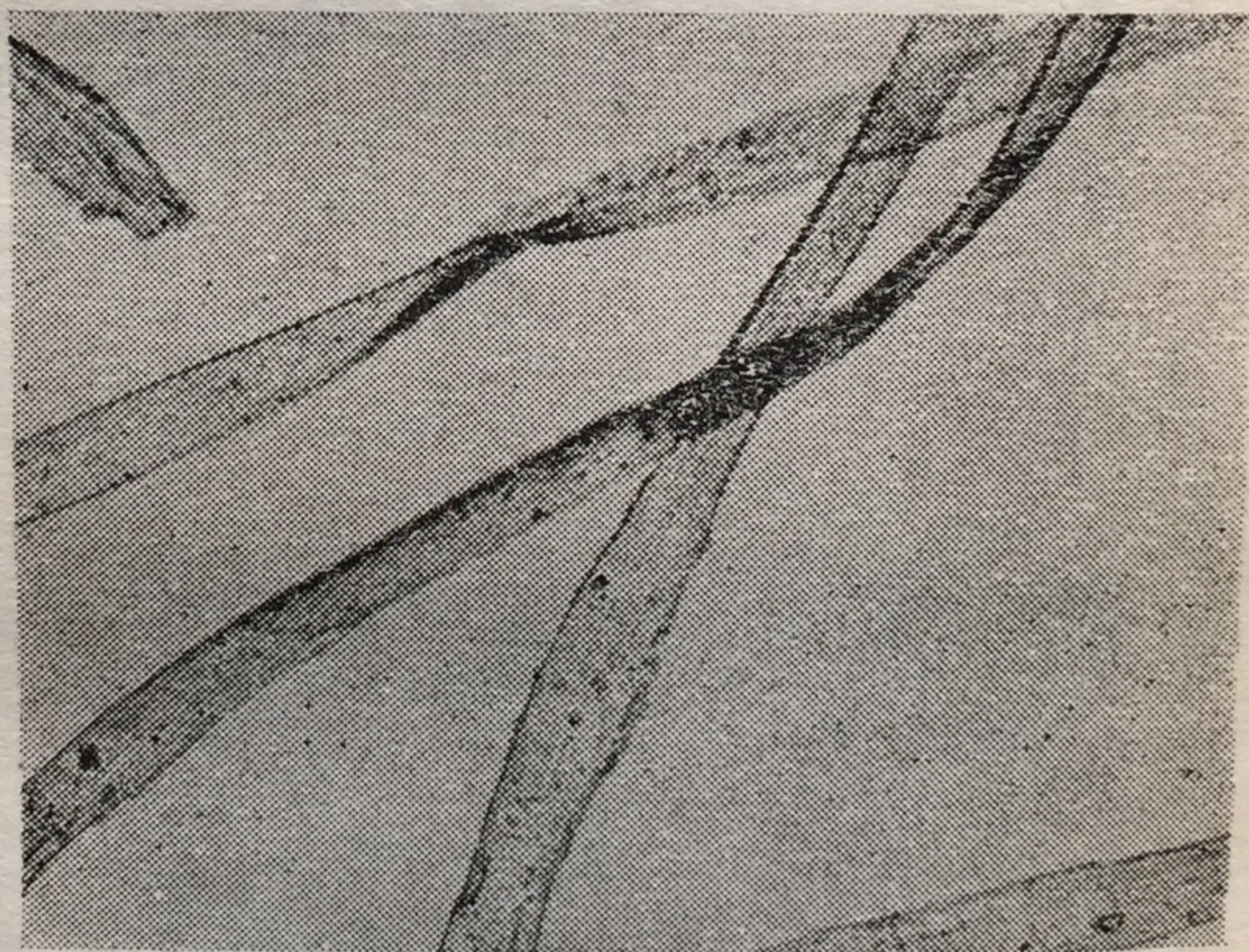


Рис. 59. Волокна шелка туссор в продольном положении.

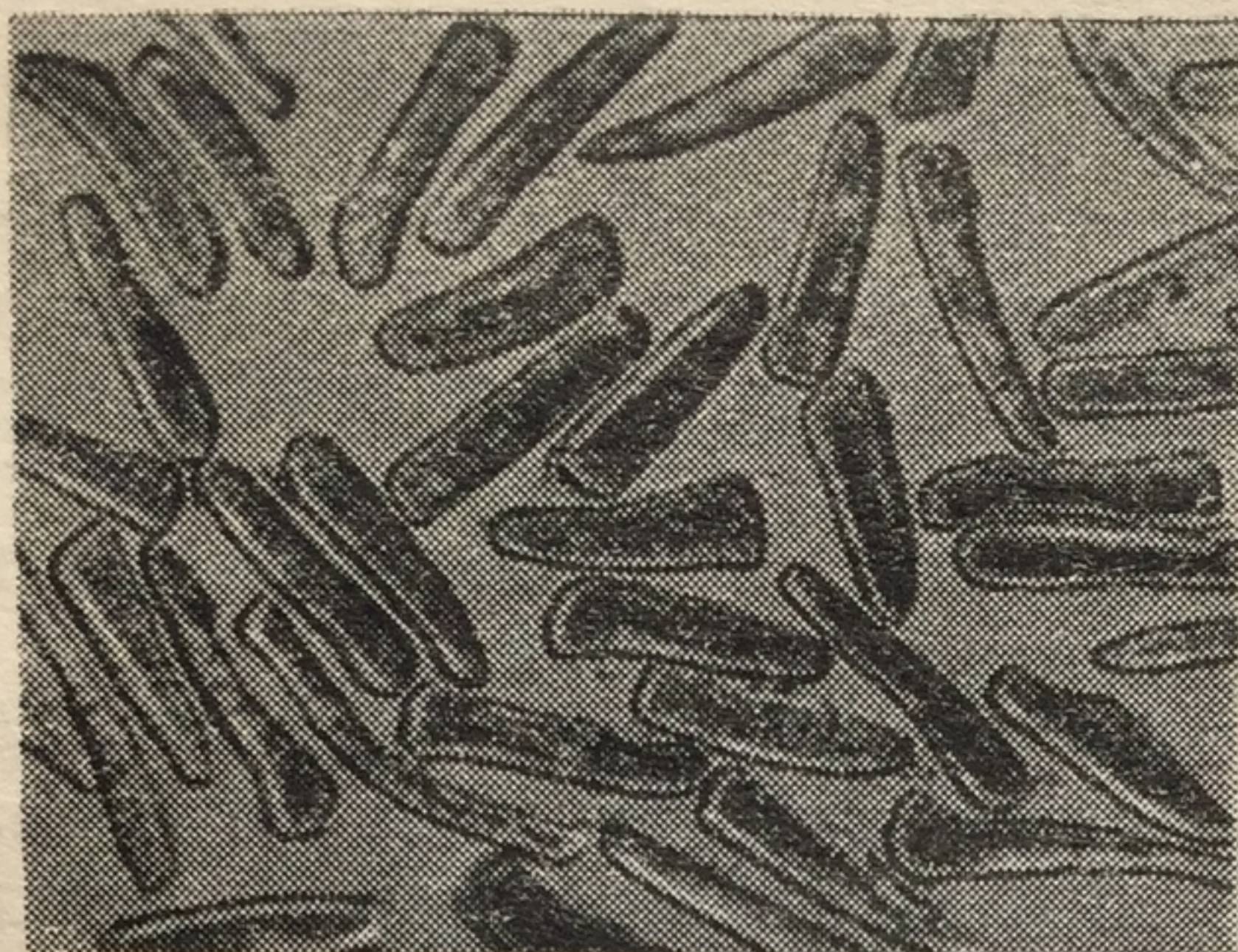


Рис. 60. Волокна шелка туссор на поперечном разрезе.

Продолжение

Наименование волокна	Характерные особенности волокна в продольном положении	Форма поперечного среза волокна	Отношение к реактиву Швейцера
Искусственная шерсть			
Ардил	Гладкая поверхность, ровный диаметр	Круглая	
Казеин	Наличие некоторых волокнистых прожилок	»	
Викара	Ровный диаметр	»	

Химическое исследование белковых волокон

Основными химическими реакциями, применяемыми при определении вида белковых волокон, являются следующие.

1. Волокна обрабатывают 10% раствором едкого натра при кипячении до полного их растворения. По охлаждении к полученному раствору добавляют несколько капель 3% раствора ацетата свинца. При шерстяных волокнах появляется коричневое или коричнево-черного цвета осадок или окрашивание; волокна натурального шелка, как не содержащие в своем составе серу, окра-

шенных осадков или растворов при этой реакции не дают.

2. Волокна, так же как и при первой реакции, растворяют в 10% растворе едкого натра и к полученному раствору добавляют несколько капель 1% раствора нитропруссиды натрия. При шерстяных волокнах раствор принимает фиолетовое окрашивание, а при натуральных шелковых остается бесцветным.

3. Реакция на искусственные белковые волокна. Исследуемые волокна нагревают в течение 5—7 минут с 18% серной кислотой. По остывании раствор разбавляют равным количеством воды, а затем к нему прибавляют 4—5 капель фуксинсернистой кислоты. При искусственных белковых волокнах через 5—10 минут появляется красно-фиолетовое окрашивание (реакция на формальдегид).

Для ориентировочного определения происхождения волокон (Форд и Рофф) рекомендуется пользоваться приведенными ниже реакциями (табл. 19).

4. Реакция на натуральный шелк. Волокна шелка культурного и дикого шелкопряда от хлорцинк-йода принимают желтое окрашивание.

Волокна культурного шелкопряда хорошо растворяются в концентрированной соляной кислоте и в аммиачном растворе закиси никеля; волокна же дикого шелкопряда в указанных реактивах растворяются медленно.

Волокна обрабатывают концентрированной серной кислотой. Полученный раствор разбавляют водой, подщелачивают раствором едкого натра до щелочной реакции и добавляют диазотированный паранитроанилин, полученный обработкой паранитроанилина нитритом натрия (калия) в солянокислой среде. При натуральном шелке раствор приобретает красное окрашивание, а при искусственном — желтое (реакция применима и при окрашенных волокнах).

§ 6. Некоторые данные по исследованию синтетических волокон

При синтетических волокнах сначала устанавливают, являются ли они действительно синтетическими. Это достигается путем исключения натуральных и искусствен-

Таблица 19

Небольшие различия между искусственными белковыми волокнами

Тип волокна (источник и ос- новной протеин)	Естественный цвет волокна	Цвет принимаемый			
		при подогревании с концентрирован- ной серной кислотой	в теплой концен- трированной соляной кислоте	при подогревании с раствором нингидрина	
				волокон	жидкости
Молоко (казеин)	Кремовато-бе- лый	Бесцветный или бледно-коричне- вый	Малиновый	Ярко-малиновый (окрашивается очень быстро)	Малиновый
Из арахиса (арахин)	Светло-корич- невый	Красно-коричне- вый	Красно-розовый	Сначала малино- вый, потом краснеет (мед- ленно)	Окрашивается только при дли- тельном воздей- ствии
Соевые бобы (глицинин)	То же	То же	Бледный красно- вато-коричне- вый	Бледно-малино- вый	Остается неокра- шенным
Маис (зеин)	Бледно-жел- тый	От бледно-серого до черновато- коричневого	Практически не изменяется	Бледный серо-ма- линовый (очень медленно)	То же

ных целлюлозных волокон пробой Молиша (стр. 204), натуральных и искусственных белковых волокон — биуретовой реакцией (стр. 206) и минеральных — пробой на горение (стр. 204).

Затем определяют групповую принадлежность их, для чего проводят исследование на наличие азота и хлора, устанавливают отношение волокон к некоторым растворителям, проводят пиролиз, и, наконец, выполняют реакцию на полиэфирные волокна.

Для исследования на азот и хлор комочек исследуемых волокон заделывают в пластинку металлического натрия, помещают в пробирку и осторожно нагревают на голом огне до получения вспышки. Неостывшую еще пробирку опускают в дистиллированную воду, находящуюся в стаканчике, при этом дно пробирки лопается и остатки металлического натрия реагируют с водой. Полученный раствор отфильтровывают и делят на две части. К одной части раствора прибавляют по несколько капель сульфата (закисного) и хлорида (окисного) железа, а затем нагревают и подкисляют соляной кислотой. При наличии в исследуемых волокнах азота выпадает синий осадок берлинской лазури или раствор принимает синее или сине-зеленое окрашивание, а спустя некоторое время появляется такого же цвета осадок.

Другую часть раствора подкисляют азотной кислотой и прибавляют раствор нитрата серебра. При наличии хлора в волокнах выпадает творожистый осадок хлорида серебра, растворимый в гидрате окиси аммония.

Реакцию образования берлинской лазури дают полиамидные волокна (капрон, анид) и полиакрилонитриловые (нитрон); полиэфирные же волокна (лавсан) и поливинилхлоридные волокна (хлорин) этой реакции не дают.

Реакцию на хлор дают поливинилхлоридные волокна. Волокна же других групп этой реакции не дают, хотя осадок и может образоваться за счет загрязнений, что необходимо учитывать химику-эксперту.

Полиамидные и полиакрилонитриновые волокна, сходные между собой по содержанию в их молекуле азота, отличаются друг от друга отношением к некоторым растворителям и по продуктам пиролиза.

Таблица 20

Растворимость некоторых синтетических волокон

Название волокна	Растворители					
	ацетон	толуол	уксусная кислота (ледяная)	муравьиная кислота 85%	хлороформ	соляная кислота кон- центриро- ванная
Капрон	Не раство- ряется То же	Не раство- ряется То же	Не раство- ряется То же	Растворяет- ся То же	Не раство- ряется То же	Растворяет- ся То же
Анид Лавсан	» »	» »	» »	Не раство- ряется То же	» »	» »
Нитрон Хлорин	» Раство- ряется	» Растворяет- ся	» » »	То же »	Растворяет- ся	Не раство- ряется
						едкий натр 5% (при кипячении)

Полиамидные волокна (капрон, анид) растворяются в муравьиной кислоте и в концентрированной соляной, а полиакрилонитриловые — нет (табл. 20).

Для проведения пиролиза исследуемые волокна помещают в пробирку и нагревают на огне, не допуская улетучивания образующихся газов — при этом в случае волокон хлорина ощущается острый специфический запах, напоминающий запах хлора. По остывании в пробирку помещают 1,5—2 мл дистиллированной воды, взбалтывают ее содержимое, осторожно нагревают и определяют реакцию раствора. Пиролизат различных волокон может иметь неодинаковую реакцию (лавсан и хлорин — кислую; капрон, анид и нитрон — щелочную). При пиролизе полиакрилонитриловых волокон образуется синильная кислота, для обнаружения которой к раствору пиролизата добавляют 5—6 капель 5% раствора едкой щелочи, осторожно нагревают и фильтруют. С фильтратом проводят реакцию

Таблица 20

Растворимость некоторых синтетических волокон

Название волокна	Растворители							
	ацетон	толуол	уксусная кислота (ледяная)	муравьиная кислота 85%	хлороформ	соляная кислота кон- центриро- ванная	80% серная кислота (при обработке в течение часа)	едкий натр 5% (при кипячении)
Капрон	Не раство- рется	Не раство- рется	Не раство- рется	Растворяет- ся	Не раство- рется	Растворяет- ся	Растворяет- ся	Не раство- рется
Анид	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же
Лавсан	»	»	»	Не раство- рется	»	Не раство- рется	»	»
Нитрон	»	»	»	То же	»	То же	»	»
Хлорин	Раство- рется	Растворяет- ся	»	»	Растворяет- ся	»	Не раство- рется	»

Полиамидные волокна (капрон, анид) растворяются в муравьиной кислоте и в концентрированной соляной, а полиакрилонитрил — нет (табл. 20).

Для проведения следующих опыта волокна помещают в пробирку и нагревают на огне, не допуская улетучивания образующихся газов — при этом в случае волокон хлорина ощущается острый специфический запах, напоминающий запах хлора. При остывании в пробирку помещают 1,5—2 мл дистиллированной воды, взбалтывают ее содержимое, осторожно нагревают и определяют реакцию раствора. Пироллизат различных волокон может иметь неодинаковую реакцию (лавсан и хлорин — кислоту; капрон, анид и нитрон — щелочную). При пироллизе полиакрилонитриловых волокон образуется синильная кислота, для обнаружения которой к раствору пиролизата добавляют 5—6 капель 5% раствора едкой щелочи, осторожно нагревают и фильтруют. С фильтратом проводят реакцию

образования берлинской лазури, как указано выше (см. стр. 230). В случае непоявления осадка берлинской лазури к жидкости добавляют хлорид бария, который с сульфат-ионом дает белый осадок, увлекающий находящуюся в растворе берлинскую лазурь, вследствие чего белый осадок сульфата бария окрашивается в синий цвет.

Полиамидные волокна реакции образования берлинской лазури не дают.

Для установления наличия полиэфирных волокон (лавсан) незначительное количество исследуемых волокон помещают в пробирку, заливают 5% спиртовым раствором едкой щелочи и помещают в кипящую водяную баню до испарения жидкости. Остаток в пробирке растворяют в воде; полученный прозрачный раствор подкисляют серной кислотой, при этом выпадает осадок, который отфильтровывают. К фильтрату добавляют 5 капель 5% раствора перйодата калия в 5% серной кислоте и через 5 минут — по каплям насыщенный раствор сульфита натрия до обесцвечивания выделяющегося при этом йода, а затем еще 8 капель фук-

синосернистой кислоты. При волокнах лавсана через 10—15 минут появляется красно-фиолетовое окрашивание.

Поливинилхлоридные волокна (хлорин), как уже отмечено, отличаются от других выделением при пиролизе газов со специфическим запахом, содержанием большего количества хлора и растворимостью в ацетоне, толуоле и хлороформе.

При сравнительном исследовании синтети-

ческих волокон используется и форма их поперечного сечения. Этот признак может дать положительные результаты, в частности при полиакрилонитриловых волокнах. Форма поперечного сечения этой группы волокон может

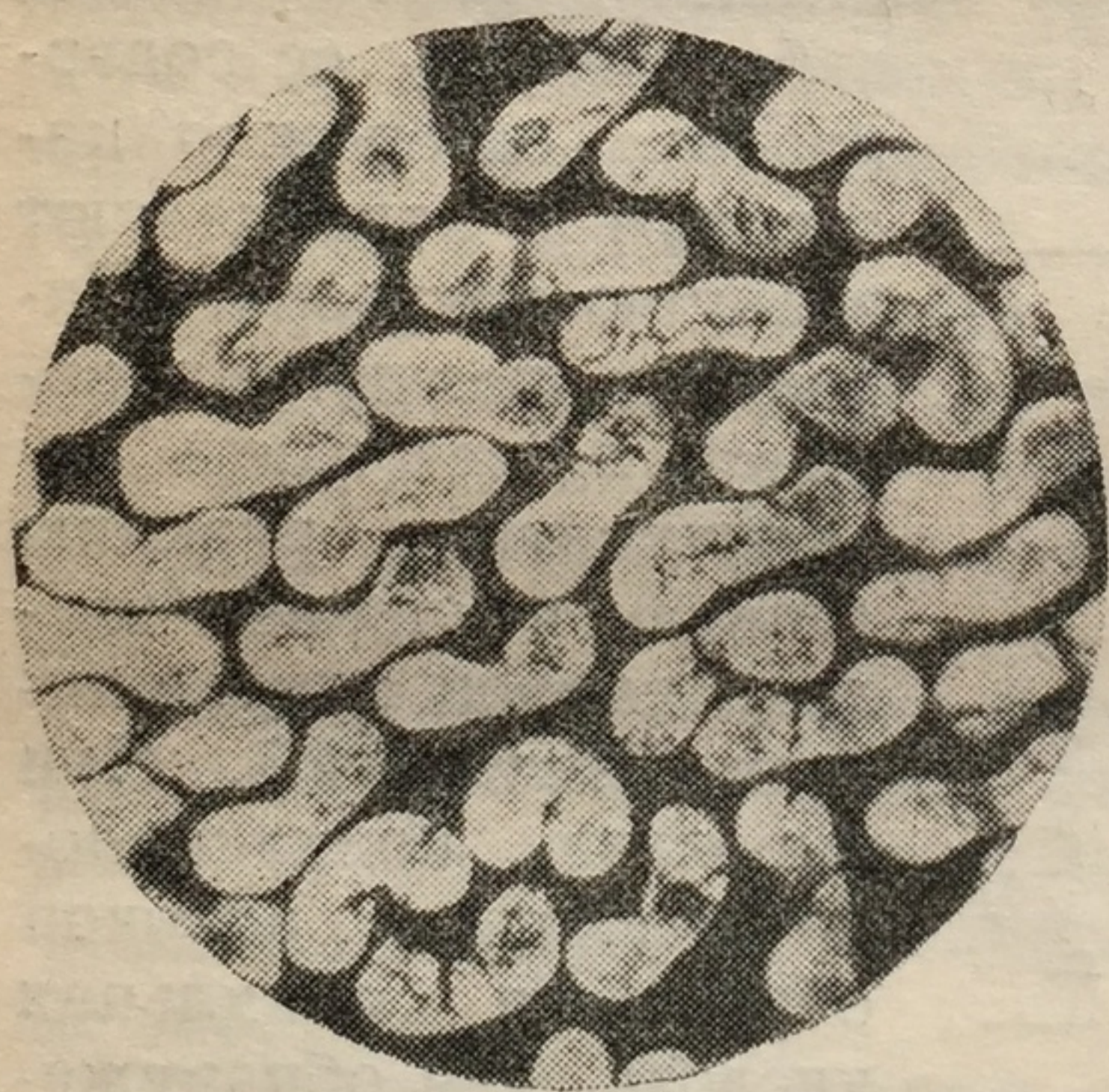


Рис. 61. Волокна нитрона на поперечном разрезе.

быть овальная (нитрон; рис. 61), почковидная (акрилан; рис. 62), вытянутая с перехватом (виньон; рис. 63) и др.

Схема исследования волокон

При исследовании волокон сначала определяют их группу, а затем вид. Группу волокон устанавливают по характеру их в продольном положении путем проведения проб на термopластичность и на горение и при помощи ряда химических реакций.

По виду в продольном положении отличаются волокна искусственные, синтетические и стеклянные от волокон природных растительных и животных; по пробе на термopластичность — волокна синтетические и ацетатные от волокон искусственных (вискозных, медноаммиачных и белковых) и природных (растительных и животных), а по пробе на горение и по химическим групповым реакциям — волокна целлюлозные (искусственные и природные) от волокон белковых (от шерсти и шелка).

При установлении принадлежности исследуемых волокон к одной и той же группе определяют вид этих волокон путем изучения строения их в продольном положении и на поперечном разрезе, а также при помощи общих и частных химических реакций.

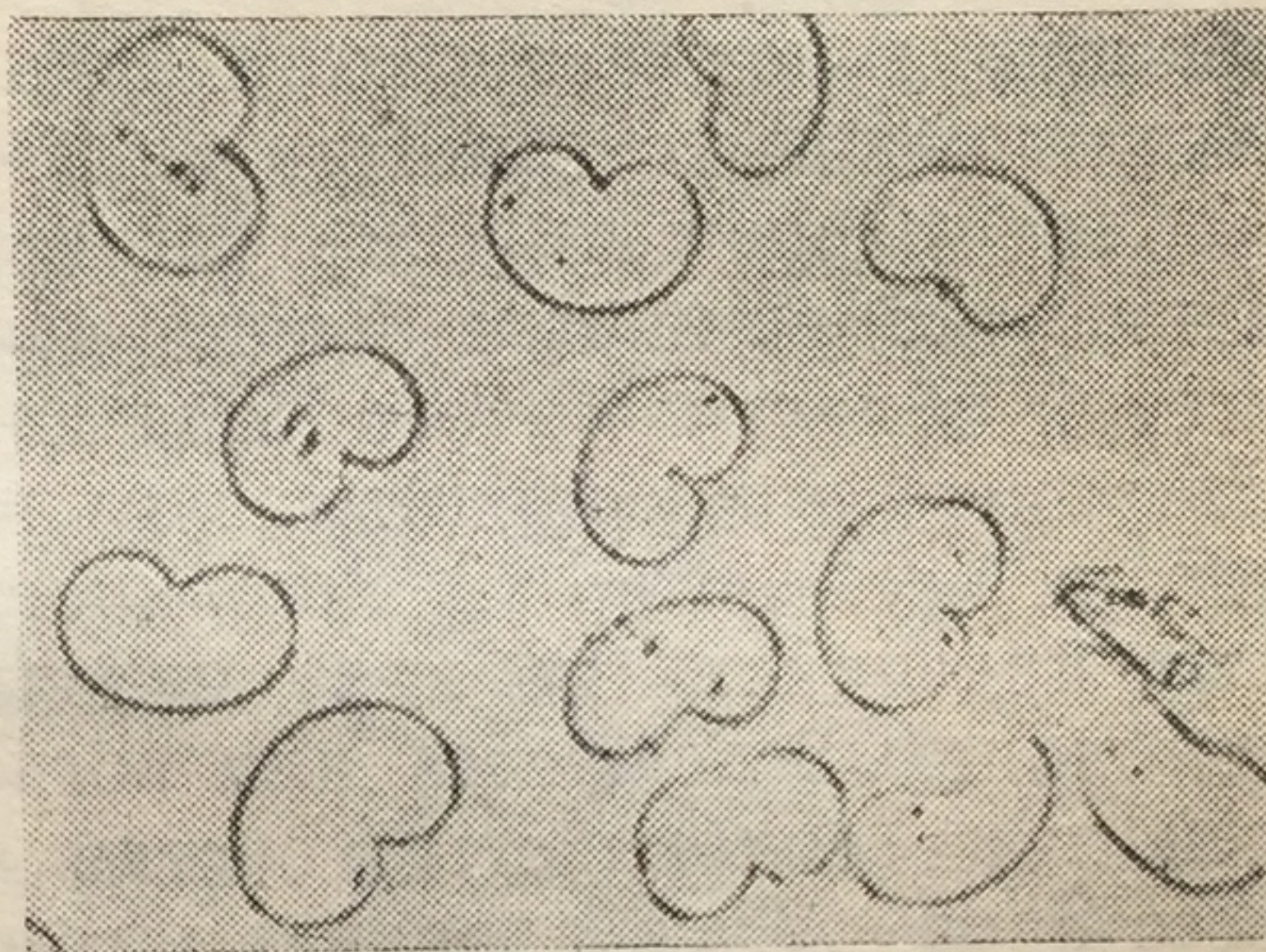


Рис. 62. Волокна акрилана на поперечном разрезе.

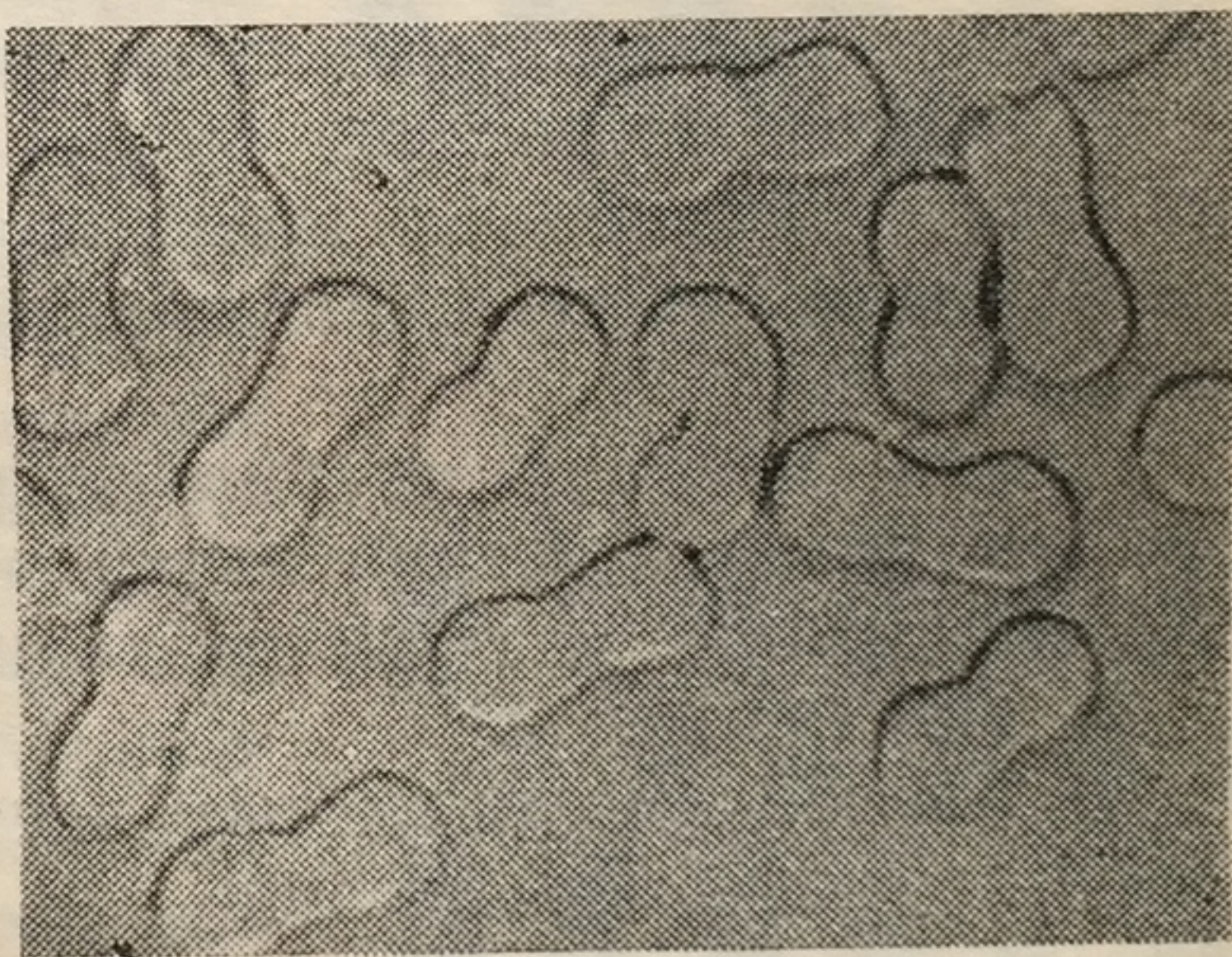


Рис. 63. Волокна виньона на поперечном разрезе.

§ 7. Исследование тканей

Для экспертизы тканей, проводимой с целью определения их группы или же с целью их сравнительного исследования, необходимы специальные познания в этой области, а поэтому такого вида экспертизы могут поручаться только соответствующим специалистам.

При разрешении же частных вопросов по исследованию тканей иногда бывает достаточно и общих знаний в этой области. Такого рода случаи могут иметь место, например, при сравнительном исследовании тканей, когда их несходство устанавливается по одному из основных признаков (по виду переплетения или по природе волокнистых веществ) или когда вид переплетения тканей и их волокнистый состав несложны, а произвести всестороннее исследование материала и из-за ограниченного количества его невозможно.

Ткани представляют собой переплетение двух видов нитей, одни из которых идут в продольном направлении (основа), а другие — в поперечном (уток). Применяемые для основы и утка нити называются пряжей.

В данном параграфе будут изложены общие сведения относительно тех признаков, которые могут быть положены в основу сравнительного исследования носных тканей.

Таковыми признаками являются следующие¹:

- 1) вид переплетения нитей основы с нитями утка;
- 2) плотность и толщина тканей и ширина кромки;
- 3) вид пряжи;
- 4) природа волокнистых веществ;
- 5) природа красителей.

Структурные признаки тканей

Виды переплетения. Все многочисленные и многообразные переплетения нитей в тканях разделяются на три основные группы:

- 1) гарнитуровое, называемое также гроденаплевое, полотняным или суконным;
- 2) саржевое или киперное;
- 3) сатиновое или атласное.

¹ При исследовании новых тканей используют и другие свойства им признаки.

При изучении вида переплетения пользуются граф-
леной на клетки бумагой, в которой вертикальный ряд
клеток соответствует нитям основы, а горизонтальный—
нитям утка. Для изображения положения нитей квад-
ратики, соответствующие нитям основы, лежащим по-
верх нитей утка, закрашивают, а квадратики, соответ-
ствующие нитям основы, лежащим под нитями утка,
остаются незакрашенными. В каждом переплетении
можно выделить по основе и утку такой участок, за
пределами которого будет по-
вторение рисунка этого участка. Этот выделенный мысленно
участок носит название раппор-
та ткани.

Гарнитуровое пере-
плетение характеризуется
тем, что нити основы нахо-
дятся поверх нитей утка через
одну; так, если первая нить ут-
ка перекрывает все нечетные
нити основы и подходит под
все четные нити основы, то вто-
рая нить утка будет перекры-
вать все четные нити основы и
подходить под все нечетные
(рис. 64). Ткань при гарни-
туровом сплетении обычно быва-
ет ровной, но иногда на ней
имеются бороздки, образу-
ющиеся в результате применения
для утка и основы нитей раз-
личной толщины.

Гарнитуровое переплетение
имеет ряд разновидностей; глав-
ными из них являются репсо-
вое и двойной и тройной гарни-
туры. Репс бывает продольный,
или уточный, когда уточная
нить перекрывает несколько
нитей основы (рис. 65), и попе-
речный, или основной, в котором нить основы пере-
крывает несколько нитей утка (рис. 66). Для усиления
бороздок, свойственных репсу, берут пряжу различных

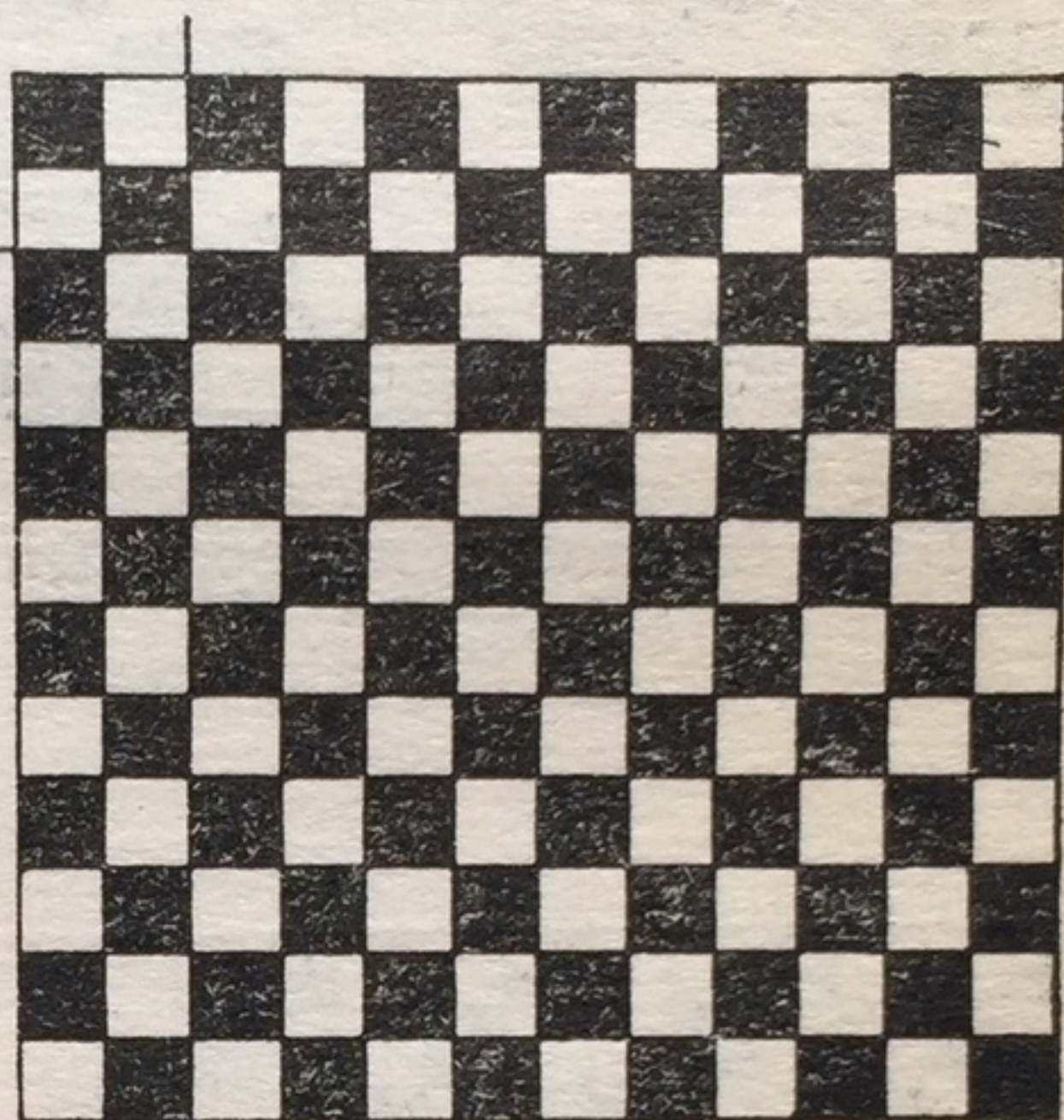


Рис. 64. Гарнитуровое
переплетение.

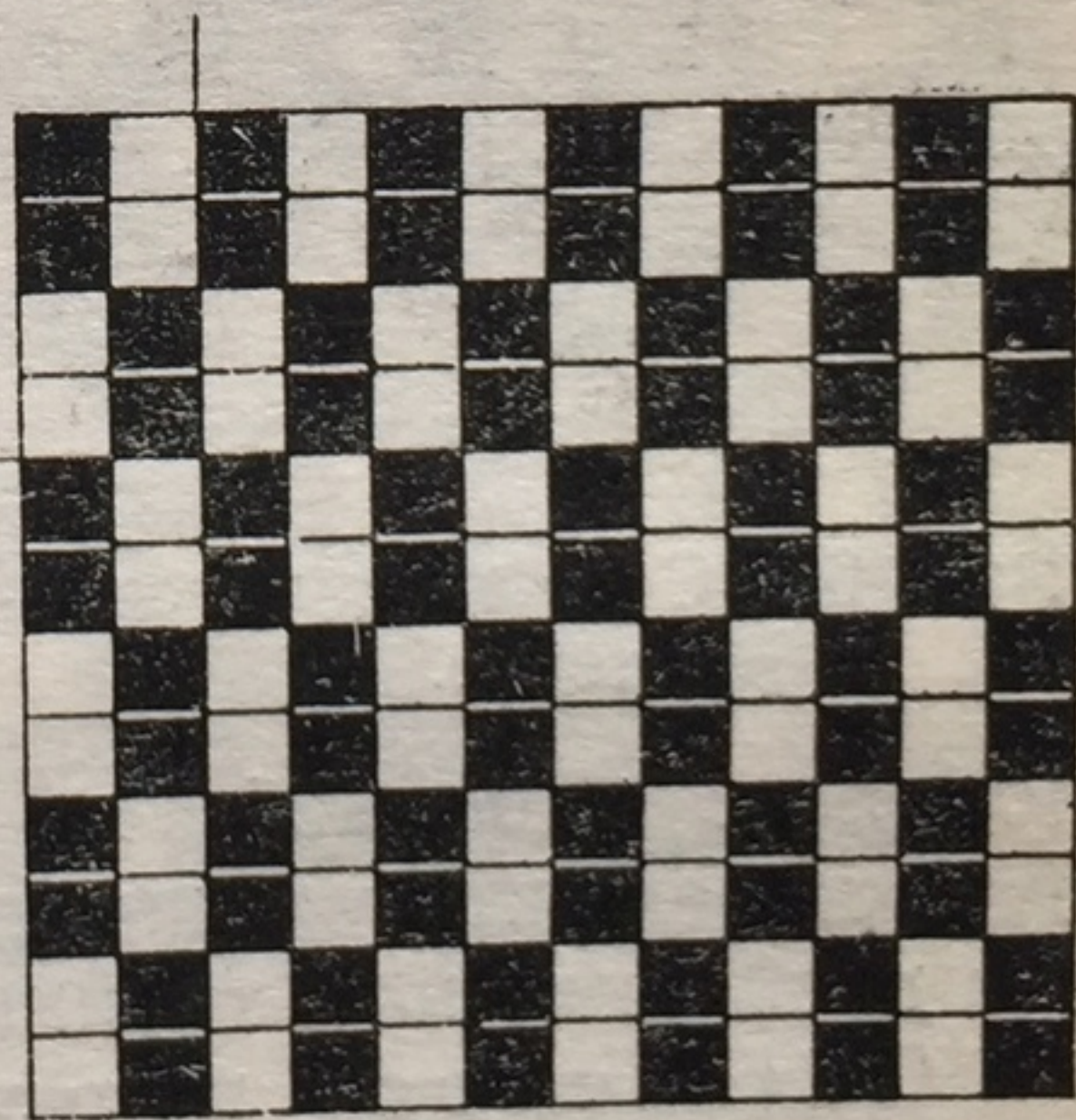


Рис. 65. Репс продольный
(уточный).

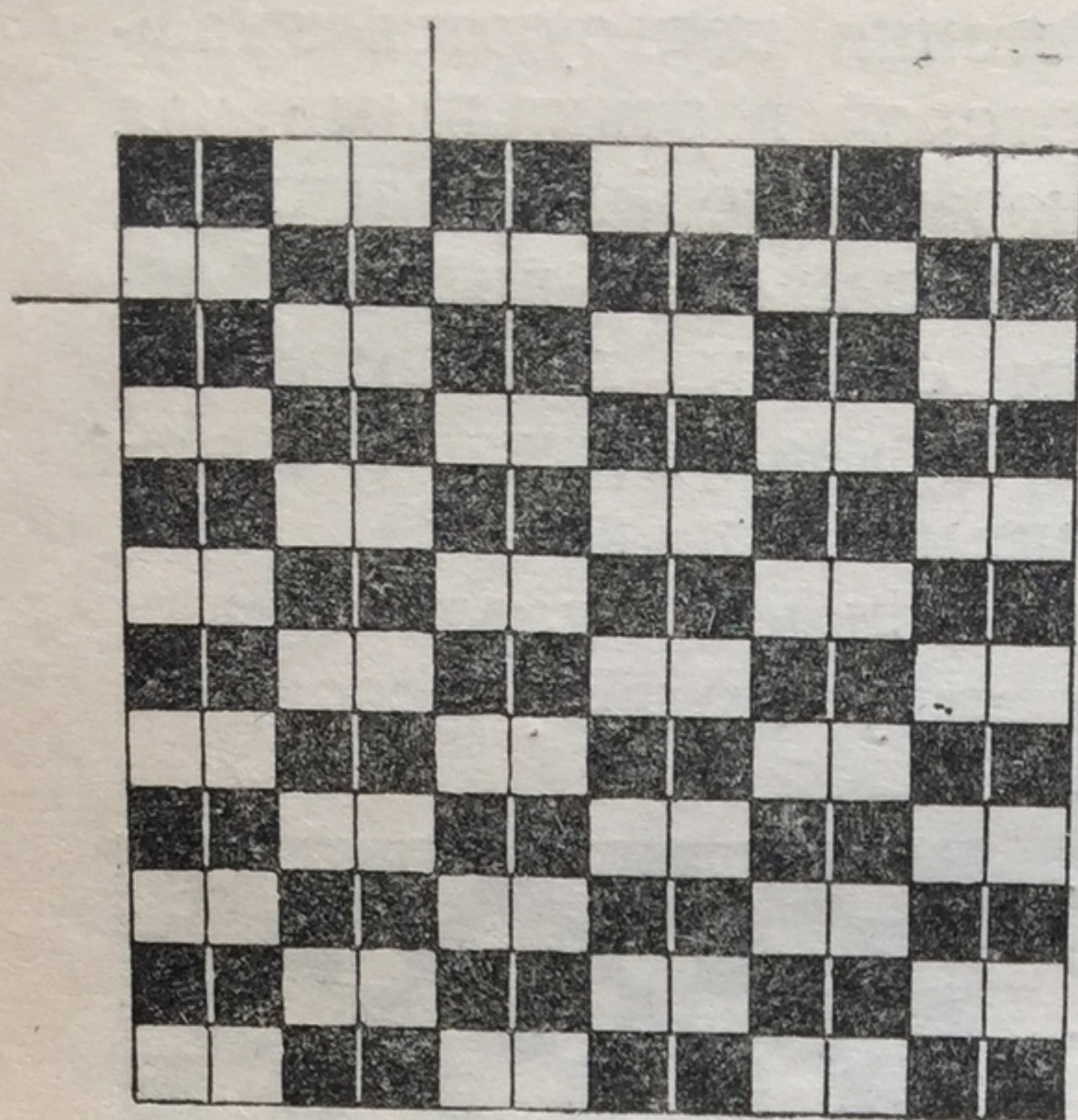


Рис. 66. Репс поперечный (основной).

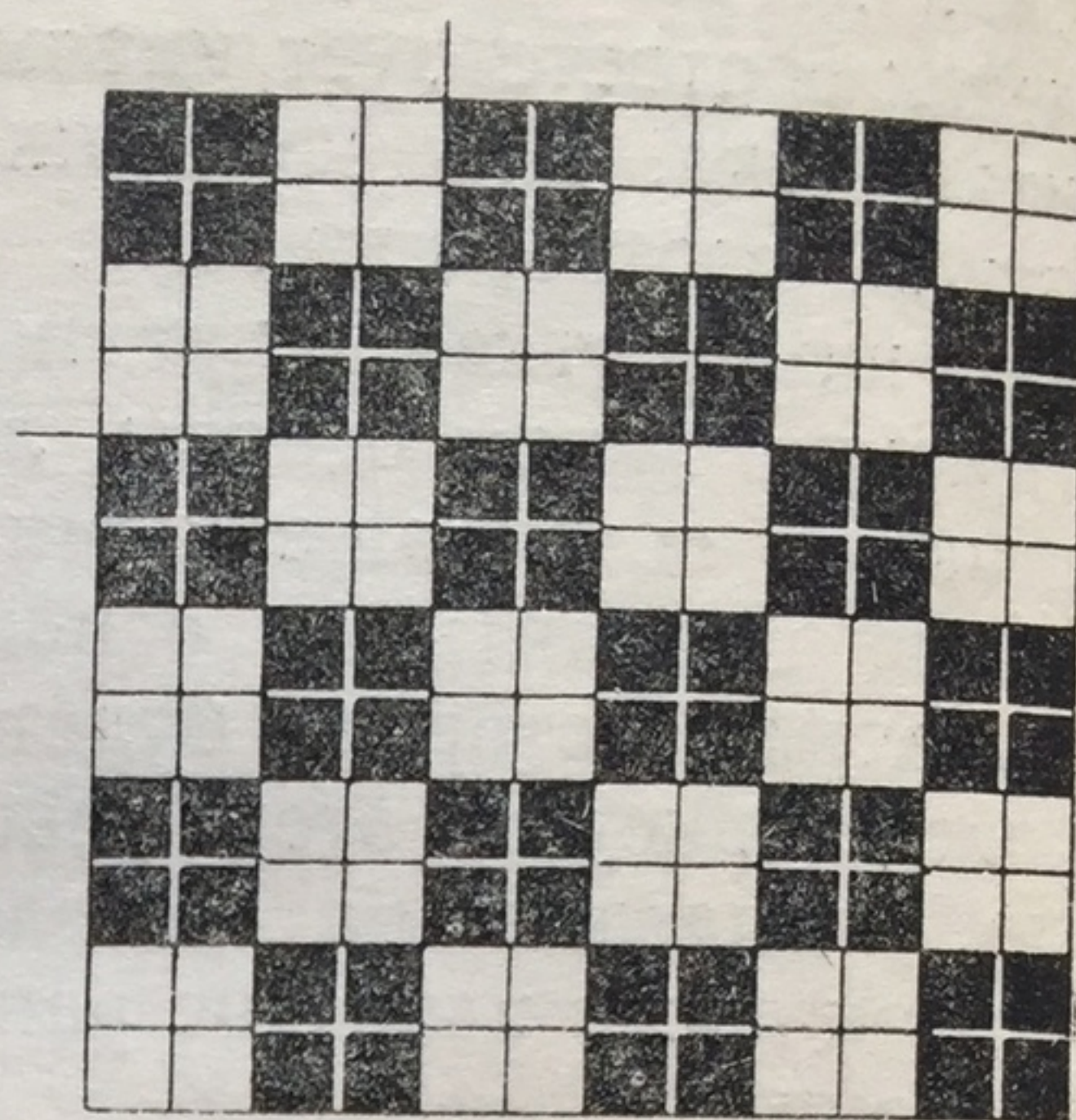


Рис. 67. Двойной гарнитур.

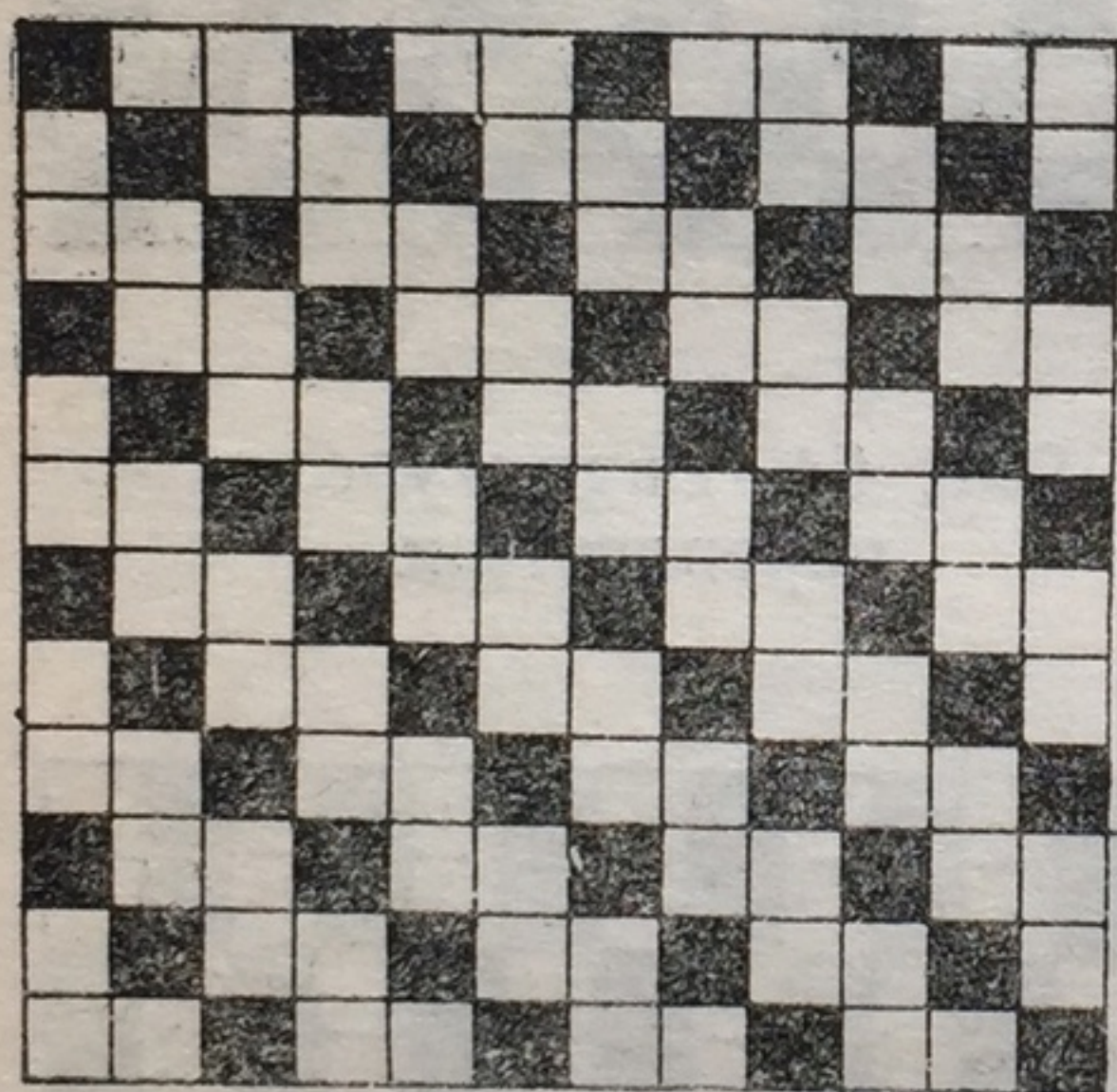


Рис. 68. Саржевое переплетение.

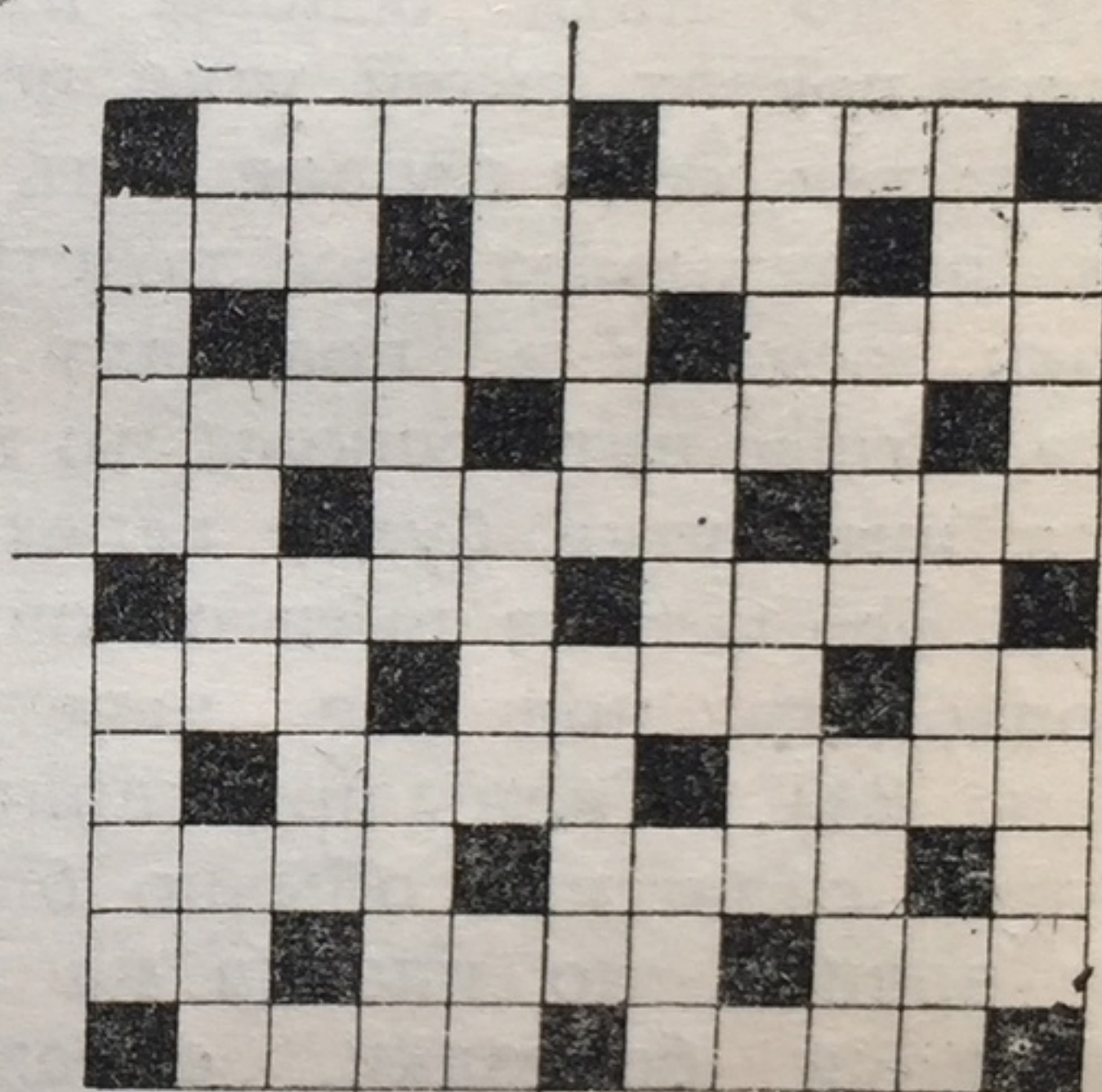


Рис. 69. Сатиновое переплетение. Сатин пятиниточный.

номеров. Двойной и тройной гарнитурой характеризуются тем, что уточные нити, а также нити основы бывают двойными или тройными (рис. 67).

Саржевое переплетение со стороны своей структуры характеризуется следующими признаками: «1) в раппорте по основе и утку должно быть не менее трех нитей; 2) при образовании ткацкого рисунка при каждой последующей прокидке утка происходит сдвиг ткацкого рисунка на одну нить вправо (реже влево)» (Н. А. Архангельский) (рис. 68). Существует много разновидностей саржевого переплетения; ткани, выраба-

тываемые по этим типам переплетений, имеют на своей поверхности полосы, различные по своей ширине и рельефности (выпуклые или едва заметные).

Простейшим саржевым переплетением является такое, при котором уточная нить подходит под одну основную, а затем перекрывает две нити основы, при следующей же прокидке уток подходит уже под вторую нить основы и перекрывает потом две нити основы; при третьей прокидке уток подходит под третью нить основы; вследствие этого происходит сдвиг ткацкого рисунка вправо и образование полос. По саржевому переплетению вырабатываются как разносторонние ткани, когда на лицевую сторону проступают уточные нити (уточная саржа) или основные (основная саржа), так и равно-сторонние, когда на лицевой стороне имеется равное количество уточных и основных перекрытий.

При сатиновом переплетении на лицевой стороне преимущественно находятся нити утка, а нити основы проступают на лицевой стороне лишь для связи с нитями утка (рис. 69); при атласном же переплетении, наоборот, на лицевой стороне находятся в основном нити основы, а нити утка выходят на лицевую сторону лишь для связи с нитями основы (рис. 70).

По сатиновому и атласному переплетениям вырабатываются сатины и атласы с 5—9 и бóльшим количеством нитей в раппорте, что может служить одним из признаков сравнительного исследования тканей.

Плотностью ткани называется количество нитей основы и утка, приходящихся на 1,5 см или на 10 см ткани. Плотность определяют с помощью обыкновенной или специальной лупы, при этом производят несколько измерений в различных участках ткани и из полученных результатов выводят среднюю величину.

Толщина тканей сходных по внешнему виду образцов может быть неодинаковой. Ее устанавливают с помощью специального прибора, называемого толщешером.

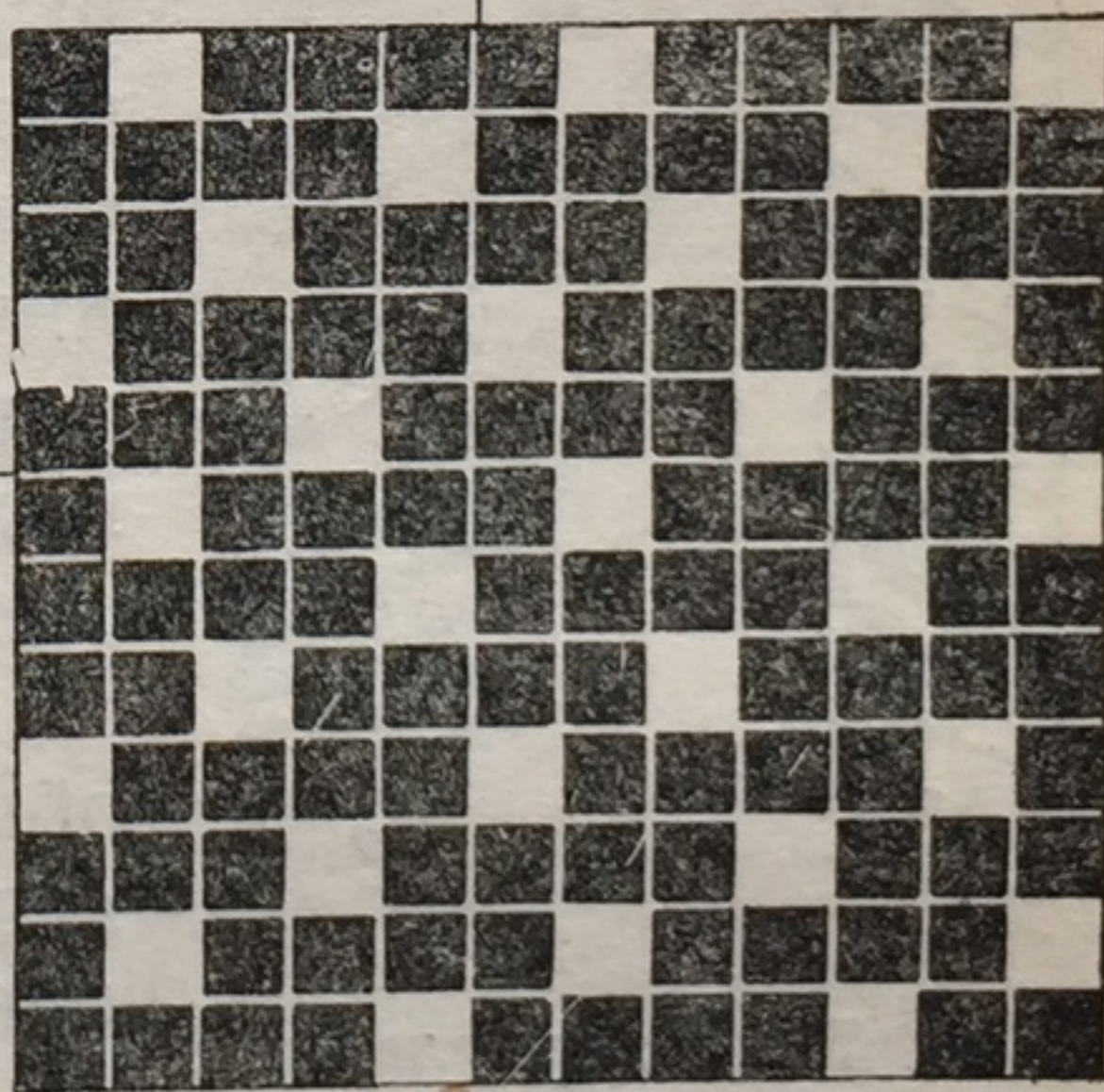


Рис. 70. Атласное переплетение. Атлас пятиниточный.

Плотность и толщина могут быть использованы при сравнительном исследовании тканей, не бывших в употреблении, так как в результате их носки происходит изменение этих показателей.

При сравнительном исследовании образцов ткани, имеющих кромку, используют ширину кромки и количество нитей в ней.

Различное количество нитей в кромках исследуемых образцов имеет решающее значение для исключения того, что один из этих образцов отрезан от другого.

Вид пряжи

Пряжа представляет собой непрерывную нить, состоящую из равномерно и параллельно расположенных коротких, так называемых прядильных, волокон и предназначена для изготовления тканей, ниток, трикотажа и других изделий. Пряжа бывает крученой и некрученой. Крученая пряжа может состоять из одной или нескольких нитей, причем в последнем случае крутка является простой или двойной (см. стр. 249—250).

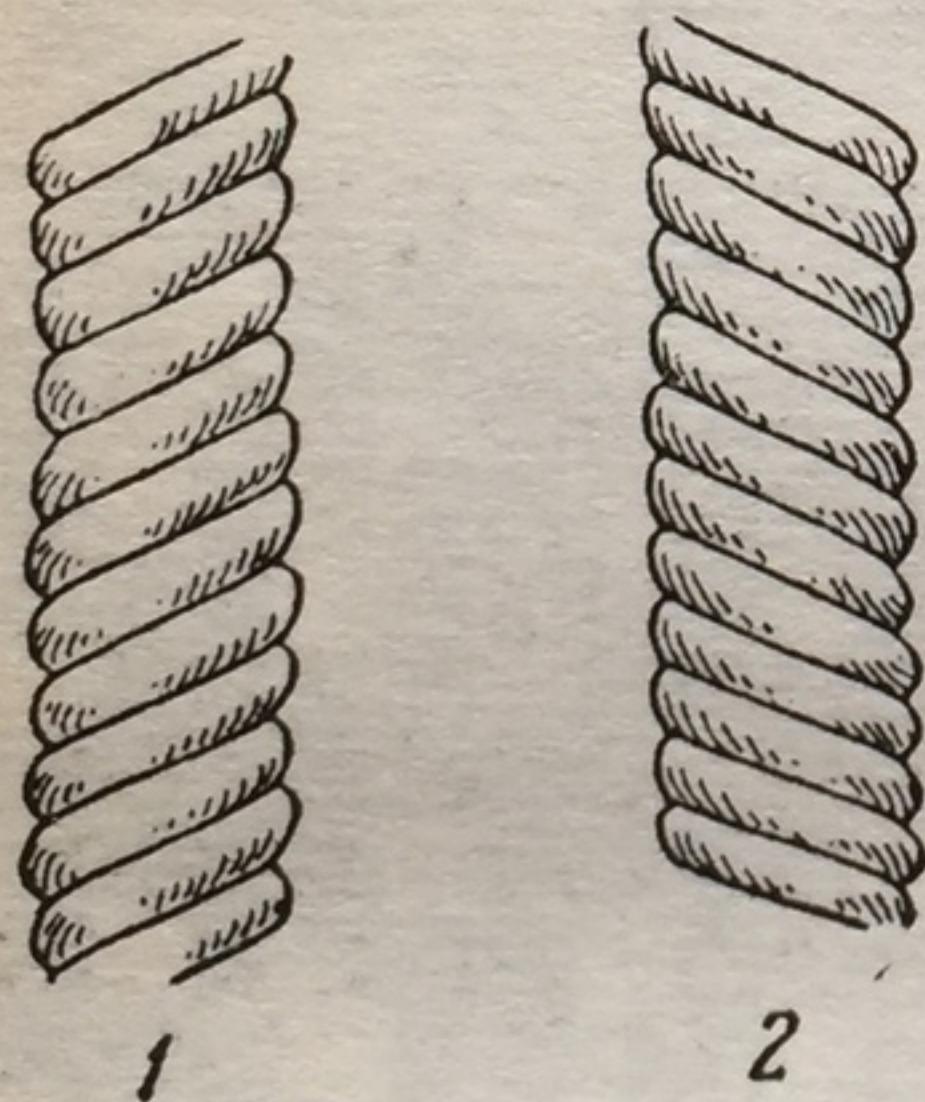


Рис. 71. Направление крутки.

1—правая крутка;
2—левая крутка.

Большинство тканей имеет некрученую пряжу, только в некоторых тканях одна или обе системы нитей (основа и уток) бывают кручеными, причем крутка бывает различной степени и различного направления (вправо или влево). При наличии крученых нитей одной системы такими нитями будет основа.

Признаками пряжи, по которым обычно производится сравнительное исследование тканей, являются следующие: 1) направление крутки; 2) структура пряжи; 3) тонина пряжи или ее номер; 4) степень крутки.

Крутка пряжи является правой, когда она идет слева вверх направо, и левой при направлении ее справа вверх налево (рис. 71, 2). Устанавливают направление крутки следующим образом: один конец нити зажимают между большим и указательным пальцем левой руки, а пальцами правой руки эту нить раскручивают. Если раскручивание

нити происходит при вращении пальцев к себе, то это — левая крутка, а от себя — правая.

Структура пряжи устанавливается при изучении крутки. Пряжа, как отмечено выше, может быть из одной нити или нескольких, соединенных вместе при помощи простой или двойной крутки.

Тонина пряжи определяется ее метрическим номером, который представляет собой количество метров пряжи в 1 г. Для определения номера берут определенное количество мотков пряжи и взвешивают; затем взятое количество метров пряжи делят на полученный вес. По номеру пряжи можно определить и ее поперечник, для этой цели пользуются следующей формулой:

$$D = \frac{K}{\sqrt{N}},$$

где D — поперечник пряжи в миллиметрах; N — метрический номер пряжи; K — коэффициент, равный для хлопчатобумажной пряжи 1,25; для шерстяной, суконной пряжи 1,36.

Степень крутки пряжи представляет собой количество находящейся на ней кручений на определенный ее участок (обычно на 1 м).

Тонина пряжи и степень крутки не являются основными признаками, так как в процессе выработки ткани и при носке изделий из нее эти признаки могут подвергаться изменениям.

Кроме отмеченных признаков при исследовании пряжи, особенно не в изделиях, используют и ряд других признаков, свойственных также ниткам (см. стр. 249).

Установление природы волокнистых веществ в тканях

Нитки основы и утка могут содержать различные волокнистые вещества, а поэтому исследование этих нитей производят отдельно, причем предварительно устанавливают систему их, т. е. определяют, какие нити являются утком и какие — основой.

Нити основы и утка можно установить по следующим признакам:

- 1) нити основы идут параллельно кромке материи;

2) нити утка обычно имеют бóльшую растяжимость, чем нити основы, что устанавливается пробой на растяжение;

3) в тканях с начесом нити основы идут в направлении этого начеса;

4) в тканях, имеющих одну систему нитей хлопчатобумажную, а другую — шерстяную, утком будут являться шерстяные нити; когда же нити одной системы — шелковые и хлопчатобумажные, утком будут являться хлопчатобумажные;

5) нити основы в ряде тканей расположены более равномерно и правильно по сравнению с нитями утка, что устанавливается рассматриванием образца на просвет;

6) в тканях в полосу с просновками (отдельными нитями, отличающимися от других цветом или толщиной) в большинстве случаев направление этих полосок совпадает с направлением нитей основы.

Определение волокнистых веществ в тканях проводят по той методике, которую применяют и при волокнистых веществах, как таковых. В случаях окрашенных тканей с них по возможности удаляют краситель одним из следующих способов.

1. Исследуемые образцы помещают в пробирки, заливают 20—25% водным раствором пиридина. Пробирки закрывают пробками с проходящими через них воздушными холодильниками в виде стеклянных трубок и помещают на 20—30 минут в водяную баню, нагретую для целлюлозных волокон до 85°, а для шелка и шерсти до кипения.

2. Исследуемые образцы обрабатывают хлорной известью, раствором гидросульфита натрия или какими-либо другими окислителями или восстановителями.

При проведении пробы на горение нитей, состоящих из шерстяных и целлюлозных волокон, можно ориентировочно установить соотношение их. Так, если целлюлозных волокон в исследуемых нитях до 10%, при горении «проскакивает светящийся уголек», при содержании целлюлозных волокон до 20—25% нити медленно горят с пламенем, которое через 1—1½ минуты гаснет; при большем содержании целлюлозных волокон пламя медленно проходит по всей нити и ощущается запах жженого рога (Н. А. Архангельский).

Нити основы, а также утка могут состоять из одного какого-либо материала (шерсть, шелк, хлопок, лен и т. д.) или из смеси их (шерсть с хлопком, шерсть со штапельным волокном, шелк с шерстью и т. д.).

Однородность волокнистых веществ основы и утка устанавливается микроскопическим исследованием, а также по способности растворяться в ряде реактивов. 5% раствор едкого натра при кипячении в течение 20 минут растворяет шерсть и натуральный шелк (растительные волокна не растворяются); 80% серная кислота растворяет при взбалтывании в течение часа хлопок, вискозные, медно-аммиачные и ацетатные волокна, а также натуральный шелк, капрон, анид, нитрон и лавсан (шерсть не растворяется). Медно-аммиачный раствор растворяет хлопок, вискозное, медно-аммиачные волокна и натуральный шелк (шерсть и ацетатное волокно не растворяются).

Концентрированная соляная кислота при кипячении в течение $\frac{1}{2}$ минуты растворяет благородный шелк, а при более длительном кипячении растворяет и дикие сорта (туссор); хлопок и овечья шерсть не растворяются. 85% муравьиная кислота растворяет капрон и ацетатное волокно. Ацетон растворяет ацетатное волокно; вискозное, медно-аммиачные волокна и капрон не растворяются.

Исследование окрашенных тканей по красителям. Классы красителей

Красители, употребляющиеся в текстильной промышленности, по способу их применения разделяются на следующие классы: 1) прямые; 2) кислотные; 3) кубовые; 4) сернистые; 5) основные; 6) протравные, 7) ледяные и 8) «черный анилин».

Прямые красители окрашивают материал непосредственно в ванне без какой-либо предварительной обработки его, отчего они и получили свое название.

Иногда окрашенный материал с целью более прочного закрепления на нем красителя обрабатывают растворами сульфата меди, хромпика и рядом других соединений.

Прямые красители применяются для окраски всех тканей, но главным образом хлопчатобумажных (сит-

цы, ровные сатины, подкладочные и плательные ткани и т. д.).

Кислотные красители, относящиеся по химическому составу к различным классам, имеют в своем составе кислотную группу (сульфогруппа, нитрогруппа и карбоксильная группа) и применяются в виде солей натрия, реже калия и кальция для крашения главным образом шерсти и натурального шелка.

Кубовые красители как таковые не растворимы в воде и в разбавленных кислотах и щелочах. Для окрашивания волокон эти красители переводят в растворимые в едких щелочах лейкосоединения (бесцветные) путем обработки восстановителями (гидросульфит натрия, сульфат железа, цинковая пыль). Процесс окрашивания тканей идет в два этапа: первоначально материал пропитывают в специальном чане, называемом «кубом», щелочным раствором лейкосоединения, а затем этот материал подвергают действию кислорода воздуха или специальных окислителей для перевода бесцветного соединения в окрашенное.

Сернистые красители получают сплавлением различных органических соединений, преимущественно ароматических, с серой и сульфидами щелочных металлов. Перед крашением сернистые красители растворяют в сульфиде натрия, под влиянием которого происходит их восстановление — образование лейкосоединения. Материал, предназначенный для окрашивания, пропитывают полученным раствором лейкосоединения и помещают на воздух для окисления лейкосоединения. Сернистые красители применяют для окрашивания главным образом одежных и хлопчатобумажных тканей в черный, серый, песочный, коричневый, хаки и другие цвета, кроме красного. Для повышения прочности окраски ткань при окраске сернистыми красителями обрабатывают хромпиком или сульфатом меди.

Основные красители являются солями, преимущественно хлористоводородными, ароматических оснований. Они непосредственно окрашивают шерсть и натуральный шелк; растительные же волокна окрашиваются лишь с помощью протравы, в качестве которой используется танин в соединении с окисью сурьмы.

При окрашивании животных волокон краситель переходит на них в виде основания (откуда этот класс кра-

сителей и получил свое название). При окрашивании растительных волокон они пропитываются вначале танином, а затем рвотным камнем, при этом образуется нерастворимое в воде соединение, которое с красителем дает лак, прочный к воде и мылу.

Протравление красителем с окислами некоторых металлов (железо, хром, алюминий и др.) приводит к образованию прочных к действию воды и щелочей лаков. На этом и основано их применение для окраски волокон (хлопчатобумажных и, редко, шелковых).

Ледяные красители получили свое название от того, что один из этапов крашения ими тканей происходит на холоду (обычно при охлаждении льдом). Особенность этого крашения состоит в образовании красителя непосредственно на волокне в результате взаимодействия двух видов соединений, одно из которых является азосоставляющей, а другое — диазосоставляющей. Ледяные красители применяются для окраски растительных волокон.

Черноанилиновое крашение состоит в пропитывании ткани солянокислым анилином в присутствии окислителей и катализаторов. В качестве окислителей применяют бертолетову соль или хромпик, а в качестве катализаторов, ускоряющих окисление, — сульфат меди, кровяные соли, хлорид железа и др. Этот вид крашения применяется при окрашивании хлопчатобумажных тканей.

Установление класса красителя на волокнах

Различно окрашенные нити основы и утка исследуют отдельно; также отдельно исследуют отдельные участки в печатных образцах.

Исследование красителей можно проводить в двух направлениях: определять класс, к которому они принадлежат, или устанавливать сходство или различие их по отношению к ряду реактивов.

Первого рода исследование производят при достаточном количестве материала и при одинаковой степени изношенности его. Выполняется это исследование по методике, приведенной в табл. 21, 22.

Определение класса красителей на окрашенном целлюлозном волокне (по Ф. И. Садову и др.)

1	Шерсть окрашивается	Шерсть не окрашивается и в кислой вытяжке от добавления танина осадка не образуется. Восстанавливают реактивом р (ронгалит) + антрахином				
2	Краситель переходит в раствор. Добавление к окрашенной вытяжке раствора танина вызывает образование осадка Основные красители	Окраска обесцвечивается и не возвращается ни на воздухе, ни от персульфата — азокрасители. Кипятят испытуемый образец с мерсеризованной тканью в растворе мыла ¹		Окраска обесцвечивается или меняется по цвету. При окислении на воздухе или от персульфата появляется вновь. Проба с уксуснокислым свинцом ¹		Окраска почти не изменяется, кипятят с муравьиной кислотой 90%. Краситель переходит в раствор — протравные красители
		Мерсеризованная ткань окрашивается — прямые красители. Мерсеризованная ткань слабо закрашивается — прямые красители с упрочением	Мерсеризованная ткань не окрашивается — нерастворимые азокрасители	Положительная Сернистые и серосодержащие кубовые	Отрицательная Кубовые красители Черный анилин	

Примечание. Исследуемый образец окрашенной ткани кипятят 1/2 минуты в растворе едкого натра, насыщенном поваренной солью. Если есть танин, то он переходит в раствор. Образец промывают водой, свертывают вместе с образцом промытой шерсти и кипятят с разведенной (1:100) муравьиной кислотой.

В другой пробирке кипятят тот же образец без шерсти.

¹ Пояснение см. в пунктах 1 и 2 на стр. 245.

Распознавание класса красителей на окрашенном шерстяном волокне (по Ф. И. Садову и др.)

Краситель переходит в раствор—основные красители	Испытуемый образец кипятят 3 минуты с 5% уксусной кислотой. Краситель мало или совсем не сходит с образца. Свертывают испытуемый образец с мерсеризованным хлопчатобумажным миткалем и кипятят с разбавленным раствором аммиака		
	Краситель переходит в раствор, хлопчатобумажная ткань не окрашивается—кислотные красители	Краситель мало или совсем не сходит; хлопчатобумажная ткань не окрашивается. В золе содержится хром-кислотно-протравные красители ¹	Краситель не сходит; хлопчатобумажная ткань окрашивается—прямые красители

¹ Пояснение см. в пункте 3 на стр. 246.

При определении класса красителей по приводимой ниже методике придерживаются следующих положений: 1) реакции проводят в пробирках; 2) реактивы, указанные в табл. 21, берутся в количестве 3—4 мл; 3) кипячение исследуемых образцов с реактивами при отсутствии указаний на его продолжительность ведут в течение 2—3 минут; 4) для каждой пробы при отсутствии специальных указаний берут каждый раз новые образцы.

1. Проба с мерсеризованной тканью. Образец белого мерсеризованного миткаля (обработанного 30% раствором едкого натра, а затем промытого водой) свертывают в трубочку с двойным (по площади) количеством испытуемого материала, а в случае светлой окраски последнего его берут в 4 раза больше. Трубочку из тканей перевязывают ниткой и кипятят с 3—5 мл мыльно-содового раствора (5 г 40—50% мыла, 3 г соды кальцинированной в 1 л воды).

2. Проба с уксуснокислым свинцом: 2—3 см² ткани помещают в пробирку с раствором хлорида

закисного олова в соляной кислоте (10 г хлорида закисного олова в 10 мл 30% соляной кислоты — 5 мл воды). Пробирку закрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором ацетата свинца, и нагревают. В присутствии серы появляется темное пятно сульфида свинца. Для исключения серы в применяемых реактивах следует проводить контроль с неокрашенным миткалем.

3. Обнаружение металлов в тканях. Для открытия металлов ткань подвергают разрушению путем озоления или путем обработки ее при нагревании смесью серной кислоты с азотной (пергидролем). Озоление тканей неприменимо при обнаружении сурьмы, так как она при этом улетучивается. Сурьму в тканях определяют так же, как и в копти выстрела по полумикрометоду.

Для обнаружения хрома, меди, алюминия и железа вырезку ткани сжигают на голом огне в фарфоровом тигле до полного озоления; полученную золу подвергают исследованию.

Берут платиновую проволоку и ее конец, согнутый в круглое ушко, накаливают в пламени горелки, затем еще в горячем состоянии погружают в порошок буры, при этом часть буры расплавляется и пристает к проволоке. Повторив несколько раз погружение в буру раскаленной проволоки, на ее конце получают необходимой величины перл. Приготовленным перлом опять-таки в горячем состоянии прикасаются к исследуемой золе, а затем накаливают его в окислительном пламени горелки до полного растворения взятой золы. В присутствии хрома перл по остывании приобретает зеленое окрашивание. При помещении перла в восстановительную часть пламени он в присутствии меди принимает мутновато-красный цвет.

Часть золы сплавляют в маленьком тигельке со смесью воды и селитры (2:1), в присутствии хрома сплав приобретает желтое окрашивание. По остывании сплав растворяют в возможно малом количестве дистиллированной воды. С полученным раствором по подкислении его уксусной кислотой проводят реакции на хромат ион с растворами солей бария, свинца и серебра, а также реакции образования надхромовых кислот (с перекисью водорода).

Остаток золы растворяют при нагревании в 18% соляной кислоте. С полученным раствором по отделении нерастворившегося остатка проводят реакции на медь (стр. 161), железо и алюминий на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором желтой кровяной соли (стр. 43).

Поверочные реакции и пробы при установлении класса красителя

В случае получения недостаточно убедительных результатов реакций, приведенных в табл. 21, 22, или для подтверждения этих результатов применяют поверочные пробы и реакции на классы красителей, а также используют некоторые характерные признаки их.

В фарфоровой чашечке расплавляют парафин, в который затем вносят окрашенные нити. Парафин с нитями нагревают в течение минуты и по остывании наблюдают результаты этой пробы; одни красители при этом переходят в парафин, другие — нет.

По данным Ф. И. Садова, Н. М. Соколовой и др., отдельные классы красителей характеризуются следующими свойствами.

Основные красители окрашивают ткани в яркие расцветки и дают отрицательную парафиновую пробу (в расплавленный парафин краситель с волокна не переходит).

Прямые красители обесцвечиваются на холоду раствором белильной извести, содержащей активный хлор в количестве 3,5 г/л; при кипячении с разбавленной кислотой изменяют свой цвет; при действии раствора гидросульфита красители класса азокрасителей обесцвечиваются; парафиновая проба отрицательна.

Нерастворимые азокрасители бывают только синих и красных тонов. Они устойчивы к действию раствора белильной извести; извлекаются при кипячении водным раствором пиридина и хлороформом; парафиновая проба положительна — краситель с волокна переходит при нагревании в парафин.

Сернистые красители обесцвечиваются холодным раствором белильной извести (активный хлор 3,5 г/л), дают отрицательную парафиновую пробу, не прокрашивают полотно ткани (на срезе ткани наблю-

даются белые волокна), не имеют красных и чисто фиолетовых окрасок.

Кубовые красители бывают всех цветов, извлекаются из волокон при кипячении хлороформом и дают положительную парафиновую пробу. Красители индигоидной группы, относящиеся к кубовым красителям, при нагревании в сухой пробирке окрашенного ими образца легко возгоняются и при обработке при 65° 1% раствором едкого натра, содержащего небольшое количество гидросульфита, переходят с ткани в раствор в виде лейкосоединения.

Протравные красители парафиновой пробы не дают, и в окрашенных ими тканях можно обнаружить металл.

«Черная анилиновая» от действия раствора хлорной извести (3,5 г/л) на холоду принимает коричневую окраску; другие виды обработки на краситель не действуют.

Кислотные красители при действии ронгалита в большинстве случаев обесцвечиваются или изменяются в цвете. Обесцвеченные красители под влиянием окислителей (персульфата) могут восстанавливаться (трифенилметановые красители).

Кислотно-протравные азокрасители под влиянием восстановителей обесцвечиваются; в золе после сжигания образца обнаруживается хром.

Сравнительное исследование красителей проводят по их способности переходить в раствор парафина, хлороформ, 25% водный раствор пиридина и другие органические растворители, а затем по их отношению к общепринятым реактивам, проводимым при исследовании чернил (стр. 72).

Химические реакции на красители выполняют или непосредственно на волокне, или с их вытяжками, полученными при обработке образцов указанными растворителями.

Приготовление ронгалита: 140 частей порошка гидросульфита натрия быстро вносят в 100 частей 40% раствора формальдегида; реакция идет с выделением большого количества тепла и при этом происходит потемнение смеси. В случае неполного растворения гидросульфита прибавляют еще раствор формальдегида. Смесь охлаждают, при этом выделяется кристаллическая масса ронгалита. Полученный препарат сохраняется длительное время.

Схема сравнительного исследования тканей

После внешнего осмотра исследуемых образцов ткани приступают к установлению вида переплетения нитей основы и утка.

В случае установления различных переплетений дальнейшее исследование не производят и дают заключение о несхождении сравниваемых образцов.

При одинаковом переплетении переходят к изучению строения и направления крутки пряжи основы и утка. Различное строение пряжи или различное направление крутки исключает сходство исследуемых материалов. При установлении сходства пряжи по ее строению и крутке определяют группу и вид волокон основы, утка и просновок при их наличии.

Неодинаковая группа или вид волокон в основе или утке исследуемых тканей указывает на их несходство.

При окрашенных тканях в случае установления сходства их и по волокнам, из которых они изготовлены, производят сравнительное исследование красителей.

Различные результаты исследования красителей являются прямым признаком несходства сравниваемых образцов ткани. При получении одинаковых результатов исследования дается заключение о сходстве сравниваемой ткани с перечислением тех признаков, по которым это сходство установлено.

§ 8. Принципы исследования швейных ниток, веревок, ваты и пакли

Швейные нитки состоят из нескольких концов одиночной пряжи и по количеству этих концов разделяются на три группы: нитки в три, четыре и в шесть сложений. При изготовлении ниток в три сложения применяют одноразовую крутку трех концов одиночной пряжи, а нитки в четыре и шесть сложений вырабатывают путем двойной крутки, при первой из них (предварительной) скручивают два конца одиночной пряжи, а при второй (окончательной) — две или три нити полученной двухнитной пряжи скручивают в одну (рис. 72). Крутка ниток в три сложения происходит в сторону, противоположную крутке нитей пряжи; первичную крутку ни-

ток в четыре и шесть сложений проводят в ту же сторону, в которую скручена первичная пряжа (обычно влево), а окончательную — в обратную сторону.

Кроме указанных групп ниток, имеются нитки в большее количество сложений, в частности в девять сложений.

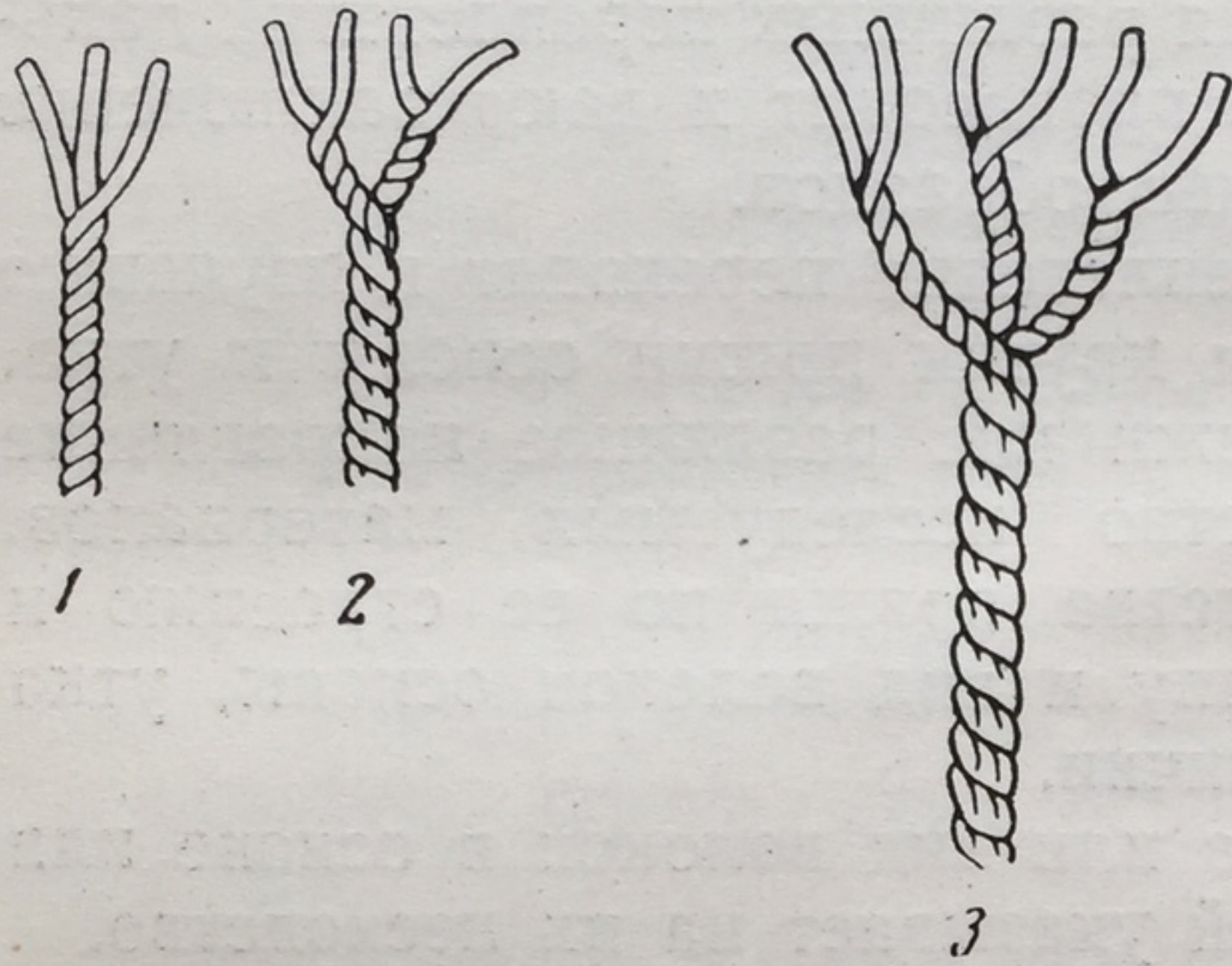


Рис. 72. Швейные нитки.

1—в три сложения; 2—в четыре сложения; 3—в шесть сложений.

При первичной крутке этих ниток берут три нитки первичной пряжи, а при вторичной — скручивают три нити полученной трехнитной пряжи в одну.

Для придания швейным ниткам глянца, их обрабатывают на полировочной машине, где они пропитываются крахмалом, парафином, воском и маслом.

При сравнительном исследовании ниток используют ряд свойственных им признаков. Одни из этих признаков являются постоянными, другие данным свойством не обладают: они способны изменяться при действии на них различных факторов (свет, температура, влага, стирка, носка и т. д.). К первой группе признаков относятся: направление крутки, структура ниток и их состав по волокну¹, а ко второй — цвет, люминесценция, тонина или номер ниток, степень крутки, уравновешенность крутки, наличие пропитывающих веществ, степень мерсеризации, наличие оксицеллюлозы и гидроцеллюлозы, красители и др.

Нитки, бывшие в употреблении, подвергаются сравнительному исследованию в основном по постоянным признакам. Направление крутки, структуру ниток, состав их по волокну, тонину и степень крутки определяют так же, как и при исследовании пряжи в тканях. Обозначение направления крутки в ниточном производстве —

¹ Нитки изготовляют из хлопковых, льняных и пеньковых волокон и из натурального шелка.

обратное обозначению в прядильном: левая крутка пряжи у ниток будет считаться правой, а правая — левой.

1. Установление уравновешенности по крутке. Берут 1 м ниток и соединяют их концы. Образующаяся при этом петля в случае неуравновешенности по крутке быстро закручивается с образованием 10—20 новых оборотов; при хорошей же уравновешенности по крутке петля должна перекручиваться не более 6 раз.

2. Обнаружение пропитывающих веществ. Исследуемый материал высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу, взвешивают его, обрабатывают 5—6 раз кипящей водой, затем высушивают также в сушильном шкафу и вновь взвешивают. Разность веса до обработки и после обработки указывает на количество пропитывающих веществ. Обнаружение крахмала производят в первой порции воды, использованной для обработки ниток, реакцией с йодом.

Жировые вещества, примененные для пропитки ниток, извлекают из них эфиром, бензином и другими растворяющими их органическими жидкостями. По испарении растворителя в остатке будет находиться пропитывающее их жировое вещество.

3. Установление степени мерсеризации. Исследуемый материал обрабатывают несколько раз горячей водой (для удаления крахмала и декстрина), отжимают между листами фильтровальной бумаги и опускают в раствор хлорида цинка, содержащего йод. Мерсеризованный хлопок окрашивается тем сильнее, чем полнее прошла мерсеризация; немерсеризованный хлопок остается неокрашенным.

Приготовление реактива: 280 г хлорида цинка растворяют в 300 мл воды. К 100 мл полученного раствора прибавляют 10—15 капель раствора, 1 г йода и 20 г йодида калия в 100 мл воды (Гюбнер).

4. Обнаружение оксицеллюлозы и гидроцеллюлозы. Материал кипятят 3—5 минут в фелинговом растворе, разбавленном наполовину водой, а затем промывают. В присутствии окси- и гидроцеллюлозы нити принимают коричневатое-красное окрашивание.

Веревки представляют собой изделия из скрученных нескольких нитей пряжи. Они бывают двух видов: простовки, получаемые одновременным скручиванием 3—4 нитей пряжи, и крученые, вырабатываемые скру-

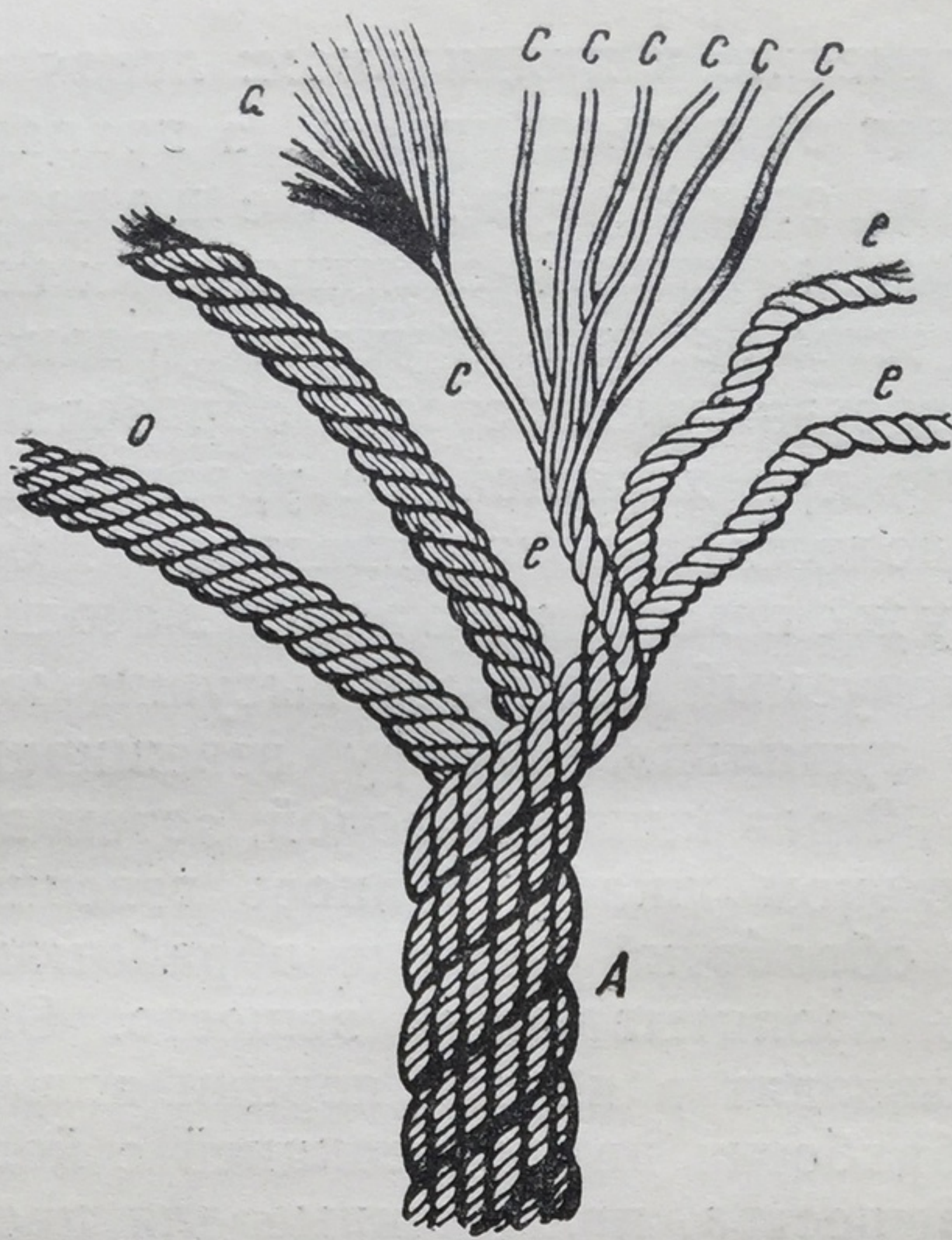


Рис. 73. Схема построения веревки и каната.

чиванием простовок в направлении, им обратном. При этом общее количество нитей пряжи не превышает 16.

Сравнительное исследование веревок проводят по направлению крутки, их структуре, волокнистым веществам, степени крутки и толщине. Схема построения веревки и каната приведена на рис. 73.

Вата состоит из беспорядочно смешанных волокон, иногда спрессованных в виде пласта. По составу волокон вата бывает естественная, искусственная и минеральная. Естественная вата может состоять из хлопка, лубяных волокон, шерсти и шелка; искусственная — из волокон целлюлозы, вискозы и бумаги; минеральная — из стеклянных, асбестовых и других волокон.

В качестве одежной применяют вату из хлопка, из смеси хлопка с ктонином (коротковолокнистая масса из лубяных волокон) и шерстяную. Шерстяная вата состоит не из чистой шерсти, к ней для поддержания пушистости и для предохранения от сваливания прибавляют различные количества хлопка. Лучший сорт шерстяной ваты состоит из верблюжьей шерсти с примесью

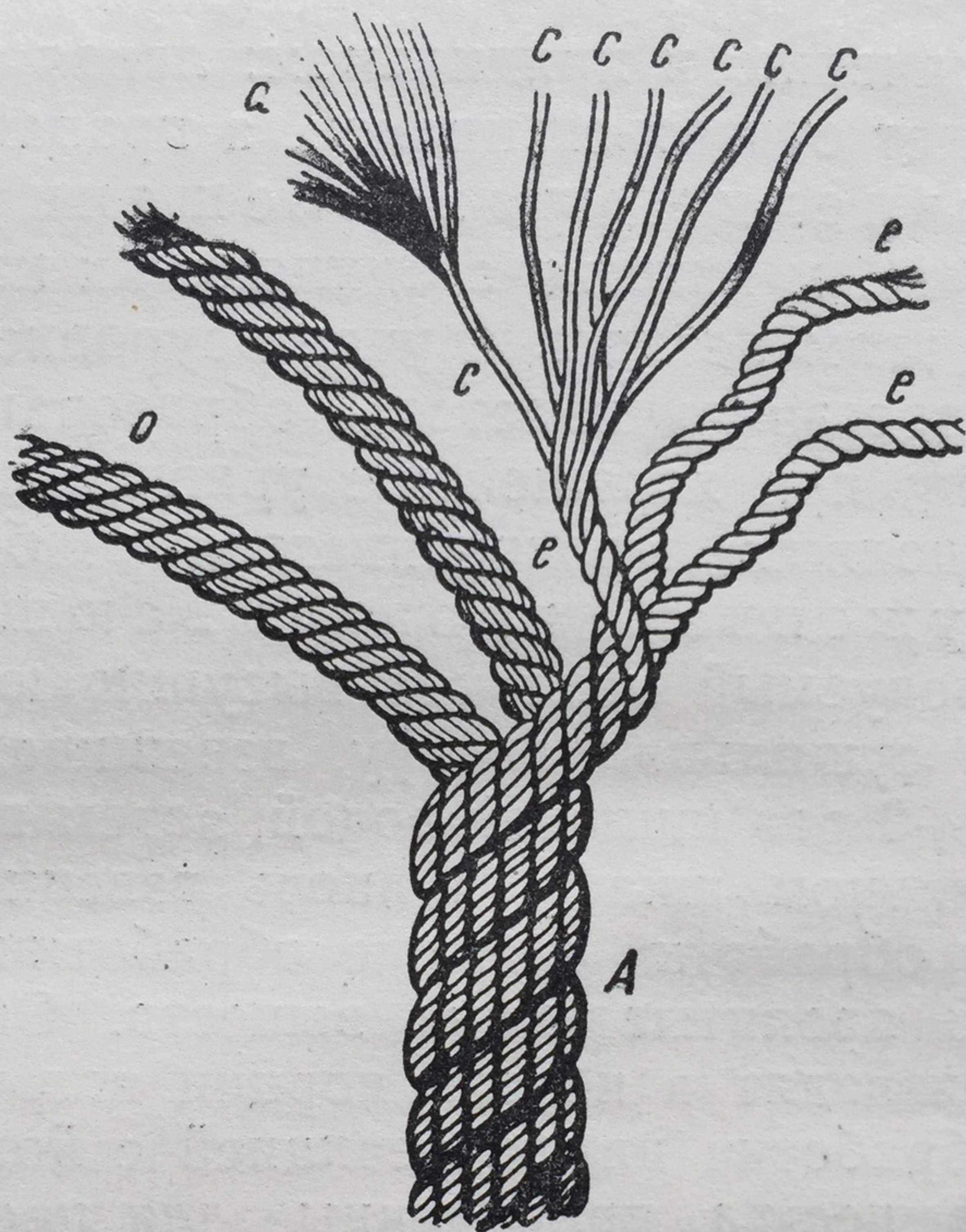


Рис. 73. Схема построения веревки и каната.

чиванием простовок в направлении, им обратном. При этом общее количество нитей пряжи не превышает 16.

Сравнительное исследование веревок проводят по направлению крутки, их структуре, волокнистым веществам, степени крутки и толщине. Схема построения веревки и каната приведена на рис. 73.

Вата состоит из беспорядочно смешанных волокон, иногда спрессованных в виде пласта. По составу волокон вата бывает естественная, искусственная и мине-

20—25% хлопка. Вата хорошего качества содержит около 20% верблюжьей шерсти и около 80% овечьей шерсти и хлопка.

При сравнительном исследовании ваты с места происхождения и ваты, представленной в качестве образцов, определяют в первую очередь природу входящих в их состав волокон, а затем при получении совпадающих результатов — длину и толщину волокон, а при хлопковой вате — также ее гигроскопичность и степень зрелости волосков.

Сравнительное исследование ваты производят и по ряду других не имеющих решающего значения признаков, например по наличию посторонних веществ, оттенку, наличию окси- и гидроцеллюлозы и т. д.

Установление гигроскопичности. Шарики сравниваемых образцов ваты помещают на поверхность воды. Шарики гигроскопической ваты быстро погружаются в воду, а негигроскопической — длительное время находятся на поверхности.

Установление зрелости хлопковых волокон по методу Закощикова. Исследуемые волокна обрабатывают спиртом. Затем их отжимают и помещают на 5 минут в 18% раствор едкого натра при комнатной температуре. По истечении указанного времени волокна промывают водой до полного удаления щелочи и обрабатывают в течение 10 минут 10% раствором красного конго. После этого исследуемый образец промывают водой, отжимают через сухое полотенце и часть его переносят на предметное стекло, покрытое тонким слоем глицерина. Волокна при помощи препаровальной иглы расправляют более или менее параллельно, накрывают покровным стеклом и рассматривают под микроскопом при увеличении в 100—150 раз.

В зависимости от степени зрелости волокна принимают различное окрашивание: от ярко-красного до бледно-розового; мертвые волокна, имеющие форму плоских лент, остаются бесцветными.

Пакля может состоять из льняных или пеньковых волокон. Для определения сходства или различия представленных образцов пакли устанавливают состав ее по волокну, длину волокон и относительное количество находящейся в ней костры (древесина стеблей льна-пеньки). Для установления места происхождения пакли

и при ее сравнительном исследовании имеет значение наличие в ней посторонних примесей, а также смолистых веществ, на что при экспертизе следует обращать должное внимание.

ЛИТЕРАТУРА

- Агустинник А. И., Бородулин М. В., Воскресенский А. А. и др. Методы исследования товаров. Снабтехиздат. Л.—М., 1932.
- Аврунин А. И., Демидов В. К. Специальные виды отделки тканей из вискозного волокна. Журнал «Текстильная промышленность», 1953, № 9.
- Архангельский А. Г. Руководство по товароведным исследованиям. Госиздат. М., 1929.
- Архангельский Н. А. Швейное материаловедение. Гизлегпром. М.—Л., 1951.
- Бокариус Н. Г. Микрохимический метод исследования поношенных льняных тканей с целью их идентификации. Проблемы криминалистики и судебной экспертизы. Харьков, 1948.
- Борисова В. Г. Исследование тканей и волокнистых материалов. Практика криминалистической экспертизы. Сб. 1—2. М., 1961.
- Буянов А. Ф. Новые волокна. Госиздат. М., 1953.
- Выборнова А. А. Криминалистическое исследование некоторых вещественных доказательств. Советская криминалистика на службе следствия. В. 5. М., 1953.
- Выборнова А. А. Судебнохимическое исследование вещественных доказательств. М., 1955.
- Выборнова А. А. Исследование сожженных изделий из волокнистых материалов. Советская криминалистика на службе следствия. В. 12. М., 1959.
- Геерман П. Текстильно-химические исследования. Госхимтехиздат. М.—Л., 1923.
- Зайцева Н. А. Конспективное руководство по микроскопии прядильных волокон. М., 1928.
- Закощиков А. П., Суровая А. В. Новый микрохимический метод определения зрелости хлопкового волокна. Гизлегпром. М.—Л., 1936.
- Каплан С. Д. Основные принципы исследования хлопчатобумажных тканей. Проблемы криминалистики и судебной экспертизы. Харьков, 1948.
- Каплан С. Д. Использование некоторых особенностей микроскопического строения хлопковых волокон в судебноэкспертном исследовании хлопчатобумажных тканей. Криминалистика и судебная экспертиза. Киев, 1957.
- Конкин А. В. Наука на службе промышленности. Журнал «Текстильная промышленность», 1955, 10.
- Краснова Т. М. Синтетические волокна. Всесоюзная промышленная выставка, 1957.

- Кукин Г. Н., Соловьев А. Н., Будников В. И. Учение о волокнистых материалах. Текстильные волокна. Гизлегпром. М.—Л., 1949.
- Кукин Г. Н., Соловьев А. Н., Саденкова А. Г., Монастырский А. Г. Лабораторный практикум по курсу «Учение о волокнистых веществах». Гизлегпром. М., 1952.
- Монастырский А. Г. Лабораторный практикум по испытанию волокнистых текстильных материалов. Гизлегпром. М.—Л., 1949.
- Насекин Н., Фридбург Е., Беленкова П. Микроскопические и физико-механические исследования волокнистых материалов. Гизлегпром. М.—Л., 1934.
- Роговин З. А., Волкова Н. С., Фингер Г. Г. Исследование процессов формирования вискозного волокна. Журнал «Текстильная промышленность», 1954, 4.
- Садов Ф. И., Соколова Н. М., Шиханова И. А. и др. Лабораторный практикум по курсу. Химическая технология волокнистых веществ. Гизлегпром. М., 1955.
- Сергеев М. Е., Архангельский Н. А., Аграев Х. С. и др. Исследование промышленных товаров. Госторгиздат. М., 1950.
- Шмелев С. В., Маянц М. Л., Роговин И. В. Химическая технология волокнистых веществ. Гизлегпром. М.—Л., 1949.
- Волокна из синтетических полимеров под редакцией Р. Хилла. Издательство иностранной литературы. М., 1957.
- Искусственное волокно. Придание штапельному волокну некоторых свойств шерсти. Сб. 4. Гизлегпищепром. М., 1953.
- Сборник статей под редакцией З. А. Роговина. Химия и технология искусственных волокон. Издательство иностранной литературы. М., 1955.
- Bergh A. K., Some Aspects Relative to the Identification of Synthetic Fibers, International criminal Police. Review Paris October, 1955, 91, 246.
- Ford J. E. a. Roff N. J., Identification of textile and related fibres. J. of Textile Inst., 1954, 45, 7, 1580—1623.

Глава VI

К СУДЕБНОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ ПЯТЕН, ПЫЛИ И ГРЯЗИ

Пятна, пыль и грязь могут являться предметами судебнохимического исследования по делам, связанным с убийствами, изнасилованием, кражами и т. д. Пятна могут находиться на одежде, обуви и частях тела как подозреваемых, так и пострадавших, а также на различных орудиях, применяемых для совершения преступлений, и на других предметах.

Судебнохимическим исследованием могут быть разрешены следующие вопросы: 1) установление природы пятен (пыли и грязи); 2) установление сходства пятен (пыли и грязи), находящихся на вещественных доказательствах, с представленными материалами.

§ 1. Исследование пятен

По своему происхождению различают пятна: жировые, смоляные, клеевые, от сахаристых веществ (мед, сахар, патока), красок различного происхождения и от других веществ.

Исследование жировых пятен. Они не изменяются при обработке их водой и 96° винным спиртом; при действии же бензина (петролейного эфира), серного эфира, хлороформа, дихлорэтана и ряда других органических растворителей жир из них может извлекаться.

Исключением является касторовое масло, которое в отличие от других растительных масел растворимо в крепком винном спирте и не растворимо в петролейном

эфире
ла буд
Пр
вают,
к мин
решен
пятна
по уда
едкой
от жи
Ми
ют ра
чах: х
осево
солидо
боват
Пр
омыле
торый
чиной
матер
при э
жирон
Р
пель
бирке
образ
пах, и
новой
бавля
дения
жидко
ляется
сталло
И
дер
при э
обнар
так ж
в бум
И
щес
по ме
171/

эфире (на холоду). Поэтому пятна от касторового масла будут смываться 96° винным спиртом.

При исследовании жировых пятен сначала устанавливают, к какой группе относятся образовавшие их жиры: к минеральным, растительным или животным. Для разрешения этого вопроса жировое вещество извлекают из пятна каким-либо органическим растворителем, а затем по удалении его остаток омыляют спиртовым раствором едкой щелочи, при этом минеральное масло в отличие от животных и растительных не омыляется (171).

Минеральные масла в зависимости от их вида имеют различную флуоресценцию в ультрафиолетовых лучах: желтовато-коричневатую (нигрол, осевое летнее, осевое зимнее и др.), беловато-желтоватую (консталин, солидол жирный, ЦИАТ и М-201 и др.), беловато-голубоватую (машинное, Д-11 и др.).

При сравнительном исследовании масел, кроме их омыления, определяют коэффициент их рефракции, который является для некоторых жиров характерной величиной. В отдельных случаях при достаточном количестве материала применяют и химические реакции, учитывая при этом возможное загрязнение извлекаемых из пятен жиров и изменение их свойств.

Реакция на касторовое масло. Несколько капель касторового масла сплавляют в химической пробирке или в маленьком тигле с едким кали, при этом образуются октиловый спирт, имеющий характерный запах, и себациновая кислота. Для обнаружения себациновой кислоты сплав растворяют в воде, к раствору прибавляют раствор хлорида магния (в избытке) для осаждения других кислот. По отделении выпавшего осадка жидкость подкисляют серной кислотой, при этом выделяется свободная себациновая кислота в виде кристаллов.

Исследование пятен от смолы хвойных деревьев. Пятна обрабатывают 96° винным спиртом, при этом смола в отличие от жиров растворяется. Для обнаружения смолы в полученной вытяжке поступают так же, как и при исследовании канифольной проклейки в бумаге (стр. 37—39).

Исследование пятен от клеящих веществ. Клеящие вещества в пятнах обнаруживают по методике, приведенной на стр. 128.

Исследование пятен от сахаристых веществ (патока, сахар и мед). Из сахаристых веществ в пятнах встречается главным образом патока, в состав которой входит глюкоза, тростниковый (свекловичный) сахар (сахароза) и мед.

Сахаристые вещества извлекают из пятен водой (лучше горячей). С полученной вытяжкой проводят реакцию Молиша, которую дают все углеводы (глюкоза, фруктоза, тростниковый и молочный сахар, крахмал, декстрин и т. д.).

Реакция Молиша. Исследуемую вытяжку помещают в пробирку, а затем к ней прибавляют 2 капли 20% спиртового раствора α -нафтола и одинаковое с вытяжкой количество серной кислоты удельного веса 1,84, причем последнюю приливают по стенке наклоненной пробирки так, чтобы кислота находилась под водой. В присутствии углеводов на границе соприкосновения воды и кислоты появляется красное кольцо, в дальнейшем синеющее. Смесь взбалтывают и через 2 минуты разбавляют двойным объемом воды. В присутствии углеводов выделяется осадок темно-фиолетового цвета.

При положительных результатах реакции Молиша проводят исследование на крахмал и декстрин (стр. 130), глюкозу и тростниковый сахар (сахарозу).

Обнаружение глюкозы. 1. Водную вытяжку доводят до кипения и к ней прибавляют несколько капель фелинговой жидкости. При наличии глюкозы происходит восстановление меди до закиси меди, которая выделяется в виде красного осадка.

2. К аммиачному раствору нитрата серебра прибавляют водную вытяжку из исследуемых пятен. В присутствии глюкозы уже при комнатной температуре происходит восстановление серебра; раствор буреет, а затем становится черным; при нагревании же до кипения соль серебра быстро восстанавливается с образованием на стенках пробирки серебряного зеркала.

Восстановление солей меди и серебра происходит и при наличии в растворе других моносахаридов и некоторых дисахаридов (лактоза, мальтоза).

Приготовление фелинговой жидкости.

Раствор № 1: 3,1 г перекристаллизованного сульфата меди растворяют в дистиллированной воде и раствор доводят водой до 50 мл.

Р а с т в о р № 2: 7 г едкого натра, 17,5 г сегнетовой соли (двойной соли виннокислого калия и натрия) растворяют в 40 мл воды, а затем объем доводят водой до 50 мл.

Для получения раствора фелинга раствор сульфата меди прибавляют к равному объему щелочного раствора виннокислой соли.

Обнаружение сахарозы. 1. К исследуемой жидкости прибавляют по несколько капель 5% раствора нитрата кобальта и 10% раствора едкого натра. В присутствии сахарозы появляется фиолетовое окрашивание.

2. Исследуемую жидкость кипятят в течение нескольких минут с разбавленной (3%) серной или соляной кислотой, по остывании нейтрализуют ее и проводят реакции восстановления фелинговой жидкости и аммиачного раствора нитрата серебра. В присутствии сахарозы эти реакции дают положительный результат.

Сахароза до ее гидролиза (кипячение с кислотой) восстановления не дает.

Обнаружение меда. Натуральный мед представляет собой концентрированный раствор инвертированного сахара (смесь глюкозы и фруктозы) с избытком глюкозы и содержит немного сахарозы, небольшие количества декстриноподобных, камедеподобных, минеральных веществ и органических кислот.

Водная вытяжка из пятен меда дает реакции восстановления фелинговой жидкости и аммиачного раствора нитрата серебра. Для медовых пятен характерно наличие в них цветочной пыльцы, обломков органов пчел и пчелиных личинок, а также частиц воска, обнаруживаемых микроскопическим исследованием.

Исследование красок в пятнах и в соскобах с различных предметов. Краски, подвергающиеся химико-криминалистическому исследованию, по своему происхождению могут быть трех видов: растительные (от овощей, ягод и зеленых частей растений); синтетические, органические и минеральные. Краски, находящиеся на вещественных доказательствах в виде пятен, подвергаются главным образом сравнительному исследованию с представленными образцами и только в некоторых случаях производится установление их происхождения химической экспертизой.

При исследовании пятен от ягод и травы красители из этих пятен извлекают водой или еще лучше 65° винным спиртом. Часть полученной вытяжки разливают на

Исследование пятен от ягод и травы

Наименование	Черника	Клубника	Малина	Черная смородина	Вишня	Земляника	Клюква	Трава
Первоначальный цвет спиртового раствора	Лиловато-красноватый	Желтовато-коричневатый	Лиловый	Красный с лиловатым оттенком	Лиловый	Желтоватый	Интенсивно розовый	Зеленый
Концентрированная серная кислота	Окраска становится ярче	Окраска становится ярче	Ярко-лиловая окраска, при стоянии желтеет	Окраска желтеет	Окраска становится ярче	Окраска становится ярче с розоватым оттенком	Желто-бурое окрашивание	Окраска несколько бледнеет
Серная кислота 10%	То же	То же	Ярко-лиловая окраска	Почти без изменения	То же	То же	Не изменяется	Желтое окрашивание
Концентрированная соляная кислота	»	»	То же	Окраска желтеет	»	»	Оранжевое окрашивание, переходящее в бледно-желтое	Окраска бледнеет
Концентрированная азотная кислота	При стоянии принимает светло-желтую окраску	Окраска ярче, при стоянии желтеет	Лиловая, при стоянии бледнеет	Изменение окраски до светло-желтого цвета	»	»	Светло-желтое окрашивание	То же

18 С. М. Соколов

Едкий натр 10%	Темно-зеленая окраска, переходящая при стоянии в желтую	Буроватая, при стоянии переходит в желтую	Темно-зеленая окраска, переходящая в оливково-зеленую	Зеленая окраска, переходящая в оливковую	Темно-зеленая окраска, переходящая в желтую	Буроватое окрашивание, при стоянии желтеет	Желто-оливковое окрашивание	Желто-зеленоватое окрашивание
Аммиак 10%	Грязно-фиолетовая окраска, при стоянии сереет	Буроватая, при стоянии желтеет	Сероватое окрашивание	Буроватая окраска, при стоянии светлеет	Сероватое окрашивание	Желтое окрашивание	Бурое окрашивание	То же
Хлористое олово кристаллическое	Фиолетовый осадок и фиолетовый раствор	Розовый осадок и желтый раствор	Интенсивно фиолетовый осадок и раствор	Красно-фиолетовый осадок	Фиолетовый осадок и раствор	Розоватый осадок и раствор	Фиолетово-розовое окрашивание	Оливково-желтый осадок и слабоокрашенный раствор
Амиловый спирт	Частичное лиловое извлечение	Розоватое извлечение и слегка желтоватый раствор	Не извлекается	Не извлекается	Слабое лиловатое извлечение	Желтоватое извлечение	Не извлекается	Зеленое извлечение
Амиловый спирт + 10% HCl	Интенсивное красно-фиолетовое извлечение	Розовое извлечение и желтоватый раствор	Отчетливо розовое извлечение	Интенсивно розовое извлечение и оранжевый раствор	Розовое извлечение и оранжевый раствор	Желтовато-розовое извлечение	Амиловый слой бесцветен, солянокислый раствор приобретает розовую окраску	Буровато-зеленое извлечение, раствор бесцветный
Эфир	Не извлекается	Не извлекается	Не извлекается	Не извлекается	Не извлекаются	Не извлекается	Не извлекается	Красивое зеленое извлечение, раствор бесцветный

Исследование пятен от ягод и травы

Наименование	Черника	Клубника	Малина	Черная смородина	Вишня	Земляника	Клюква	Трава
Первоначальный цвет спиртового раствора	Лиловато-красноватый	Желтовато-коричневый	Лиловый	Красный с лиловатым оттенком	Лиловый	Желтоватый	Интенсивно розовый	Зеленый
Концентрированная серная кислота	Окраска становится ярче	Окраска становится ярче	Ярко-лиловая окраска, при стоянии желтеет	Окраска желтеет	Окраска становится ярче	Окраска становится ярче с розоватым оттенком	Желто-бурое окрашивание	Окраска несколько бледнеет
Серная кислота 10%	То же	То же	Ярко-лиловая окраска	Почти без изменения	То же	То же	Не изменяется	Желтое окрашивание
Концентрированная соляная кислота	»	»	То же	Окраска желтеет	»	»	Оранжевое окрашивание, переходящее в бледно-желтое	Окраска бледнеет
Концентрированная азотная кислота	При стоянии принимает светло-желтую окраску	Окраска ярче, при стоянии желтеет	Лиловая, при стоянии бледнеет	Изменение окраски до светло-желтого цвета	»	»	Светло-желтое окрашивание	То же

Едкий натр 10%	Темно-зеленая окраска, переходящая при стоянии в желтую	Буроватая, при стоянии переходит в желтую	Темно-зеленая окраска, переходящая в оливково-зеленую	Зеленая окраска, переходящая в оливковую	Темно-зеленая окраска, переходящая в желтую	Буроватое окрашивание, при стоянии желтеет	Желто-оливковое окрашивание	Желто-ватозеленоватое окрашивание
Аммиак 10%	Грязно-фиолетовая окраска, при стоянии се-реет	Буроватая, при стоянии желтеет	Сероватое окрашивание	Буроватая окраска, при стоянии светлеет	Сероватое окрашивание	Желтое окрашивание	Бурое окрашивание	То же
Хлористое олово кристаллическое	Фиолетовый осадок и фиолетовый раствор	Розовый осадок и желтый раствор	Интенсивно фиолетовый осадок и раствор	Красно-фиолетовый осадок	Фиолетовый осадок и раствор	Розоватый осадок и раствор	Фиолетово-розовое окрашивание	Оливково-желтый осадок и слабоокрашенный раствор
Амиловый спирт	Частичное лиловое извлечение	Розоватое извлечение и слегка желтоватый раствор	Не извлекается	Не извлекается	Слабое лиловатое извлечение	Желтоватое извлечение	Не извлекается	Зеленое извлечение
Амиловый спирт + 10% HCl	Интенсивное красно-фиолетовое извлечение	Розовое извлечение и желтоватый раствор	Отчетливо розовое извлечение	Интенсивно розовое извлечение и оранжевый раствор	Розовое извлечение и оранжевый раствор	Желтовато-розовое извлечение	Амиловый слой бесцветен, солянокислый раствор приобретает розовую окраску	Буровато-зеленое извлечение, раствор бесцветный
Эфир	Не извлекается	Не извлекается	Не извлекается	Не извлекается	Не извлекаются	Не извлекается	Не извлекается	Красивое зеленое извлечение, раствор бесцветный

Важнейшие минеральные пигменты

№ п/п	Наименование пигмента	Цвет и тон пигмента	Состав пигмента	Применение пигмента
а) Белые минеральные пигменты				
1	Свинцовые белила ¹	Белый, темнеет на воздухе	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (некарбонатные) ZnO	Применение ограниченное
2	Цинковые белила ²	Белый, при нагревании желтеет, а при остывании вновь становится белым		Для тертых масляных и эмалевых красок; для спичечных головок
3	Титановые белила	Белый	TiO_2	Для наружных покрасок в смеси с BaSO_4 (65%), ZnO (10%), TiO_2 (25%); для внутренних — с CaSO_4
4	Литопон	»	Смесь из ZnS и BaSO_4 с примесью ZnO	Для изготовления тертых масляных и эмалевых красок; для внутренних работ
5	Сульфопон	»	Энвимолекулярная смесь из ZnS и CaSO_4	Для изготовления красок для внутренних работ
6	Белые пигменты для водных связывающих			BaSO_4 в качестве наполнителя для тертых белил. В качестве водных или водноклеевых растворов при малярных работах.
	Бланфина	»	BaSO_4	
	Мел	»	CaCO_3	
	Известь	»	CaO	

б) Синие и фиолетовые минеральные пигменты

1	Синий кобальт	От голубого до светло-синего	Алюминат кобальта (CoAl_2O_4) с примесью $\text{ZnCo}_3(\text{PO}_4)_2$	Для художественных красок
2	Темно-фиолетовый кобальт	Темно-фиолетовый		Для масляных художественных красок
3	Светло-фиолетовый кобальт	Светло-фиолетовый	$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Для масляных художественных и акварельных красок
4	Небесно-голубой кобальт (церулеум)	Зеленовато-голубой	Co_2SnO_4 в качестве примеси соединения $\text{AlKxFey} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$	Для художественных красок
5	Берлинская лазурь	От темно-синего с бронзовым блеском до светло-синего, даже голубого		Для масляных, нитро- и полиграфических красок
6	Ультрамарин	Синий	$\text{Na}_8\text{Al}_6 \cdot \text{Si}_6\text{SO}_{24}$	В смеси с другими пигментами

в) Красные и оранжевые минеральные пигменты

1	Оранжевый свинцовый крон	—	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$	Для грунтовочных и покрывных красок
2	Красный свинцовый крон	С оранжевым или фиолетовым оттенком	Отличается от оранжевого величиной частиц	Применяется ограниченно
3	Красный кадмий	Оранжевый, оранжево-красный, чисто-красный, темно-красный, синевато-красный	$\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$	Для художественных красок, для ответственных малярных работ
4	Ртутная киноварь	Красный с оттенком от желтоватого до синевато-красного	HgS	Для художественных красок

¹ От действия сероводорода темнеют.

² Растворимы в кислотах и щелочах.

Важнейшие минеральные пигменты

№ п/п	Наименование пигмента	Цвет и тон пигмента	Состав пигмента	Применение пигмента
а) Б е л ы е м и н е р а л ь н ы е п и г м е н т ы				
1	Свинцовые белила ¹	Белый, темнеет на воздухе	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (некарбонатные)	Применение ограниченное
2	Цинковые белила ²	Белый, при нагревании желтеет, а при остывании вновь становится белым	ZnO	Для тертых масляных и эмалевых красок; для спичечных головок
3	Титановые белила	Белый	TiO_2	Для наружных покрасок в смеси с BaSO_4 (65%), ZnO (10%), TiO_2 (25%); для внутренних — с CaSO_4
4	Литопон	»	Смесь из ZnS и BaSO_4 с примесью ZnO	Для изготовления тертых масляных и эмалевых красок; для внутренних работ
5	Сульфопон	»	Энвимолекулярная смесь из ZnS и CaSO_4	Для изготовления красок для внутренних работ
6	Белые пигменты для водных связывающих			BaSO_4 в качестве наполнителя для тертых белил. В качестве водных или водноклеевых растворов при малярных работах.
	Бланфина	»	BaSO_4	
	Мел	»	CaCO_3	
	Известь	»	CaO	

Белые
водных связывающих
Бланфина
Мел
Известь

BaSO_4
 CaCO_3
 CaO }

теля для тертых белил. В ка-
честве водных или воднокле-
евых растворов при малярных
работах.

б) Синие и фиолетовые минеральные пигменты

1	Синий кобальт	От голубого до свет- ло-синего	Алюминат кобальта (CoAl_2O_4) с примесью Zn $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	Для художественных красок
2	Темно-фиолетовый кобальт	Темно-фиолетовый		Для масляных художествен- ных красок
3	Светло-фиолетовый кобальт	Светло-фиолетовый	$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Для масляных художествен- ных и акварельных красок
4	Небесно-голубой ко- бальт (церулеум)	Зеленовато-голубой	Co_2SnO_4 в качестве примеси соединения Al $\text{KxFe}_y \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$	Для художественных красок
5	Берлинская лазурь	От темно-синего с бронзовым блеском до светло-синего, даже го- лубого		Для масляных, нитро- и по- лиграфических красок
6	Ультрамарин	Синий	$\text{Na}_8\text{Al}_6 \cdot \text{Si}_6\text{SO}_{24}$	В смеси с другими пигмен- тами

в) Красные и оранжевые минеральные пигменты

1	Оранжевый свинцовый крон	—	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$	Для грунтовочных и по- крывных красок
2	Красный свинцовый крон	С оранжевым или фиолетовым оттенком	Отличается от oran- жевого величиной ча- стиц	Применяется ограниченно
3	Красный кадмий	Оранжевый, оранже- во-красный, чисто-крас- ный, темно-красный, синевато-красный	$\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$	Для художественных красок, для ответственных малярных работ
4	Ртутная киноварь	Красный с оттенком от желтоватого до си- невато-красного.	HgS	Для художественных красок

- 1 От действия сероводорода темнеют.
- 2 Растворимы в кислотах и щелочах.

№ п/п	Наименование пигмента	Цвет и тон пигмента	Состав пигмента	Применение пигмента
5	Красная окись железа	От оранжево-красного до синевато- и фиолетово-красного	Fe_2O_3	Для разнообразных красок и эмалей
6	Мумии	От светлого до темного коричневатого-красного	20—70% Fe_2O_3	Для масляных, клеевых, фасадных и других красок и эмалей
7	Железный сурик	Вишнево-красный или желтовато-красный	75—90% Fe_2O_3	Для всех видов окрасочных работ (покрывных и грунтовочных) и со всеми связывающими водными масляными нитролаками и др.
8	Красные охры и сиены	Желтовато-красный	Окись железа и глины	Для художественных красок
9	Сурик	От светло-оранжевого до красного	Pb_3O_4	Для грунтовок по железу
г) Желтые минеральные пигменты				
1	Желтый свинцовый крон	От лимонного до темно-желтого	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	Для изготовления малярных, обойных и полиграфических красок
2	Цинковый крон	От бледно-желтого до светло-лимонного насыщенного	Основной хромат Zn с хроматом щелочных металлов	В малярной технике для покрытия металлов (предупреждение коррозии)
3	Стронциевая желтая	Лимонно-желтый	SrCrO_4	Преимущественно для изготовления художественных красок

4	Желтый кадмий	От лимонно-желтого до оранжевого	CdS	Для художественных красок и очень ответственных малярных работ
5	Желтая окись железа	Яркий охряно-желтый с оттенком от лимонно-желтого до оранжевого	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Для изготовления масляных, клеевых художественных и фасадных красок и нитролаков
6	Желтые марсы	Бархатисто-желтый	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Для художественных масляных красок и клеевых покрасок
7	Охра	Светло-желтые, золотисто-желтые и темные	Смесь гидрата окиси железа и глины	Для известковых, клеевых и масляных покрасок; для шпаклевок и грунтовок
8	Сиена	Желто-коричневый с различными оттенками	Разновидность охры, содержит больше Fe, меньше глины	Для художественных и типографических красок, красок по дереву для разделки под дорогие породы
9	Неаполитанская желтая	—	Основная Pb—соль сурьмяной кислоты	В настоящее время не применяется

д) Коричневые минеральные пигменты

1	Коричневая окись железа	Светло-коричневый и ярко-коричневый	Смесь Fe_2O_3 и Fe_3O_4	—
2	Коричневый марс	—	Смесь окисей железа и алюминия	Для художественных красок
3	Умбра натуральная	От светлого красновато-коричневого до зеленовато-коричневого	Гидрат окиси железа и от 6 до 16% Mn (пересчет на MnO_2)	Для масляной и фресковой живописи; для фасадных и типографических красок
4	Марганцевая коричневая	От светлого до темно-коричневого, переходящего в темный	Руда с содержанием Mn (10—20% в пересчете на Mn_2O_3)	Для окраски по известии, цементу и бетону; для полиграфических, художественных и масляных красок и эмалей

№ п/п	Наименование пигмента	Цвет и тон пигмента	Состав пигмента	Применение пигмента
5	Красная окись железа	От оранжево-красного до синевато- и фиолетово-красного	Fe_2O_3	Для разнообразных красок и эмалей
6	Мумии	От светлого до темного коричневатого-красного	20—70% Fe_2O_3	Для масляных, клеевых, фасадных и других красок и эмалей
7	Железный сурик	Вишнево-красный или желтовато-красный	75—90% Fe_2O_3	Для всех видов окрасочных работ (покрывных и грунтовочных) и со всеми связывающими водными масляными нитролаками и др.
8	Красные охры и сиены	Желтовато-красный	Окись железа и глины	Для художественных красок
9	Сурик	От светло-оранжевого до красного	Pb_3O_4	Для грунтовок по железу
г) Желтые минеральные пигменты				
1	Желтый свинцовый крон	От лимонного до темно-желтого	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	Для изготовления малярных, обойных и полиграфических красок
2	Цинковый крон	От бледно-желтого до светло-лимонного насыщенного	Основной хромат Zn с хроматом щелочных металлов	В малярной технике для покрытия металлов (предупреждение коррозии)
3	Стронциевая желтая	Лимонно-желтый	SrCrO_4	Преимущественно для изготовления художественных красок

4	Желтый кадмий	От лимонно-желтого до оранжевого	CdS	Для художественных красок и очень ответственных малярных работ
5	Желтая окись железа	Яркий охряно-желтый с оттенком от лимонно-желтого до оранжевого	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Для изготовления масляных, клеевых художественных и фасадных красок и нитролаков
6	Желтые марсы	Бархатисто-желтый	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Для художественных масляных красок и клеевых покрасок
7	Охра	Светло-желтые, золотисто-желтые и темные	Смесь гидрата окиси железа и глины	Для известковых, клеевых и масляных покрасок; для шпаклевок и грунтовок
8	Сиена	Желто-коричневый с различными оттенками	Разновидность охр, содержит больше Fe, меньше глины	Для художественных и типографических красок, красок по дереву для разделки под дорогие породы
9	Неаполитанская желтая	—	Основная Pb—соль сурьмяной кислоты	В настоящее время не применяется

д) Коричневые минеральные пигменты

1	Коричневая окись железа	Светло-коричневый и ярко-коричневый	Смесь Fe_2O_3 и Fe_3O_4	—
2	Коричневый марс	—	Смесь окисей железа и алюминия	Для художественных красок
3	Умбра натуральная	От светлого красновато-коричневого до зеленовато-коричневого	Гидрат окиси железа и от 6 до 16% Mn (пересчет на MnO_2)	Для масляной и фресковой живописи; для фасадных и типографических красок
4	Марганцевая коричневая	От светлого до темно-коричневого, переходящего в темный	Руда с содержанием Mn (10—20% в пересчете на Mn_2O_3)	Для окраски по извести, цементу и бетону; для полиграфических, художественных и масляных красок и эмалей

№ п/п	Наименование пигмента	Цвет и тон пигмента	Состав пигмента	Применение пигмента
5	Кассельская коричневая	—	Бурый уголь, содержащий окисное Fe	Для клеевых красок и для протравливания дерева под орех
6	Минеральная коричневая	От светлого красновато-коричневого до темно-фиолетово-коричневого	Закись—окись железа и красная окись железа	Для изготовления красок и эмалей всех типов

е) Зеленые минеральные пигменты

1	Окись хрома	Оливково-зеленый	Cr_2O_3	Для всех видов малярных работ, обычно в смеси с наполнителями (70—90°)
2	Изумрудная зелень	Изумрудно-зеленый	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с примесью борного ангидрида	Для художественных красок
3	Зеленый кобальт	От светлого до темно-зеленого	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$	То же
4	Медянка	Яркий зеленовато-синий	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Для масляных красок (окраска кровли из кровельной стали)
5	Зелень Шееле	От светлого до темно-зеленого	$\text{Cu}(\text{AsO}_2) \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	

6	Швейнфуртская зелень	Ярко-зеленый	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	Для масляных и акварельных красок
7	Свинцовая зелень	Цвет значительно колеблется в зависимости от соотношения компонентов	Смесь свинцового крона (желтого) с железной лазурью	Для масляных и эмалевых красок всех видов; в полиграфической, обоевой и других областях
8	Цинковая зелень	То же	Смесь цинкового крона и железной лазури	Для приготовления масляных и эмалевых красок

ж) Черные и серые минеральные пигменты

1	Сажа	Черный	Уголь	Для черных красок и эмалей (в основном типографских красок)
2	Черни	»	Продукт прокаливания растительных и животных веществ	Для малярных и художественных работ
3	Черный железо-окисный пигмент	Синевато-черный	Fe_3O_4 с примесью окиси железа	Для грунтовочных и покрывных красок по металлу. Заменяет сажу как подцветку

№ п/п	Наименование пигмента	Цвет и тон пигмента	Состав пигмента	Применение пигмента
5	Кассельская коричневая	—	Бурый уголь, содержащий окисное Fe	Для клеевых красок и для протравливания дерева под орех
6	Минеральная коричневая	От светлого красновато-коричневого до темно-фиолетово-коричневого	Закись—окись железа и красная окись железа	Для изготовления красок и эмалей всех типов

е) Зеленые минеральные пигменты

1	Окись хрома	Оливково-зеленый	Cr_2O_3	Для всех видов малярных работ, обычно в смеси с наполнителями (70—90°)
2	Изумрудная зелень	Изумрудно-зеленый	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с примесью борного ангидрида	Для художественных красок
3	Зеленый кобальт	От светлого до темно-зеленого	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$	То же
4	Медянка	Яркий зеленовато-синий	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Для масляных красок (окраска кровли из кровельной стали)
5	Зелень Шееле	От светлого до темно-зеленого	$\text{Cu}(\text{AsO}_2) \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	

6	Швейнфуртская зелень	Ярко-зеленый	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	Для масляных и акварельных красок
7	Свинцовая зелень	Цвет значительно колеблется в зависимости от соотношения компонентов	Смесь свинцового кро-на (желтого) с железной лазурью	Для масляных и эмалевых красок всех видов; в полиграфической, обойной и других областях
8	Цинковая зелень	То же	Смесь цинкового кро-на и железной лазури	Для приготовления масляных и эмалевых красок

ж) Черные и серые минеральные пигменты

1	Сажа	Черный	Уголь	Для черных красок и эмалей (в основном типографских красок)
2	Черни	»	Продукт прокаливания растительных и животных веществ	Для малярных и художественных работ
3	Черный железо-окисный пигмент	Синевато-черный	Fe_3O_4 с примесью окиси железа	Для грунтовочных и покрывных красок по металлу. Заменяет сажу как подцветку

7 фарфоровых чашечек, выпаривают досуха. На полученные сухие остатки действуют реактивами, указанными в табл. 23. Другую же часть вытяжки извлекают органическими растворителями (амиловым спиртом и эфиром).

При сравнительном исследовании красок в пятнах и соскобах с различных предметов в первую очередь проверяют растворимость их в воде, а затем в спирте, ацетоне, 25% водном растворе пиридина и в ряде других органических жидкостей. Полученные вытяжки исследуют так же, как и красители цветных чернил.

При красках, не растворяющихся в воде, исследуют их на нитроцеллюлозу, являющуюся связывающим материалом некоторых видов лаков и эмалей. Для обнаружения нитроцеллюлозы применяют реакции с раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте (см. стр. 129).

В лаках и эмалях, содержащих нитроцеллюлозу, может находиться и алкиднофталевая смола, на которую следует проводить соответствующую реакцию (стр. 129).

При красках, не растворяющихся в воде, их исследуют на наличие соединений металлов, которые входят в состав минеральных и некоторых органических пигментов. Для обнаружения металлов пользуются полумикрометодом, при этом исследуемые материалы предварительно разрушают серной и азотной кислотами или серной кислотой и пергидролем.

При сравнительном исследовании минеральных пигментов целесообразно руководствоваться данными о составе и назначении их, приводимыми в табл. 24.

§ 2. Исследование пыли и грязи

Пыль и грязь бывает двух видов: неорганическая (глина, мел, штукатурка, металлы и т. д.) и органическая (мука, цветочная пыльца, остатки древесины, листьев, семян и т. п.). При исследовании пыли и грязи применяют микроскопические и химические методы.

Микроскопическим исследованием обнаруживают главным образом вещества растительного и животного происхождения, имеющие характерную анатомическую структуру (крахмальные зерна, части растений, насеко-

мых и т. д.); химическим исследованием устанавливают состав веществ преимущественно неорганического происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

Бейтъен А. Лабораторная книга для химиков пищевой промышленности. Пищепромиздат. М.—Л., 1937.

Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Госхимиздат. М.—Л., 1949.

Виноградов В. Н. Исследование транспортной смазки с помощью флуоресцентного микроскопа. Материалы 10-й расширенной конференции Ленинградского отделения Всесоюзного научного общества судебных медиков и криминалистов. Л., 1958.

Гольде Д. Жиры и масла. Т. II. Исследование жиров. Госхимтехиздат. Л., 1933.

Добрынин И. А. Естественные органические красящие вещества. Химико-техническое издательство. Л., 1929.

Глава VII

НЕКОТОРЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ ПО ВОПРОСУ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПОЖАРОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ СУДЕБНОХИМИ- ЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ПРИЧИН ИХ ПОЯВЛЕНИЯ

Причины возникновения пожаров различны: установлению этих пожаров помогают в одних случаях исследование обнаруживаемых на месте происшествия вещественных доказательств, а в других, особенно когда этих вещественных доказательств не имеется, — знание этих причин.

Пожары возникают в результате непосредственного зажигания горящими или раскаленными телами; от скопления лучистой солнечной энергии; от самовозгорания различных веществ; от электротока при неисправности (искрения) электропроводки; от искр, образующихся при ударе одного твердого предмета о другой (металла о камень, камня о камень и т. п.); от искр статического электричества; от взрывов газов, паров, пыли и от ряда других причин.

§ 1. Пожары от непосредственного зажигания и от действия солнечной энергии

Непосредственное зажигание горящими или раскаленными телами происходит в результате неосторожного обращения с огнем или вследствие поджога. Для выяснения причин возникновения пожара в этих случаях используется и химическая экспертиза, объектами исследования которой могут являться различные вещественные доказательства с места происшествия

(обгоревшая древесина, земля, тряпки, волокнистые материалы и т. д.), на которых могут находиться легко воспламеняющиеся вещества, использованные для поджога. К такого рода веществам относятся керосин, бензин, спирты, эфир и т. д., но не все эти вещества в силу их легкой летучести могут сохраниться на исследуемых материалах, а потому они часто и не обнаруживаются судебнохимической экспертизой. К обнаруживаемым иногда веществам можно отнести керосин, который может сохраниться на перечисленных выше вещественных доказательствах.

Керосин, как известно, имеет стойкий специфический запах, прочно удерживаемый предметами, на которые он попадает; поэтому часто уже органолептически можно предварительно установить присутствие керосина на представленных вещественных доказательствах. Однако на обгоревших предметах этот запах может маскироваться запахом гари. В этих случаях часть исследуемого объекта для получения более отчетливого запаха керосина помещают в колбу, заливают водой, прибавляют раствор перманганата калия, закрывают колбу пробкой и нагревают до 50—70°. Затем пробку открывают и определяют запах.

Предварительная проба на керосин. В качестве предварительной пробы на керосин используют способность его растворять жировые красители, которыми посыпают или непосредственно исследуемый материал, или фильтровальную бумагу, через которую предварительно проглаживали горячим утюгом исследуемый объект. Из жировых красителей рекомендуются: смесь жирового темно-красного и оранжевого, жировой темно-красный, жировой коричневый, жировой оранжевый Н и судан. Указанные красители, растворяясь в керосине, окрашивают объект в соответствующий цвет. Данная проба не является специфичной, так как растворение красителей происходит не только в нефтепродуктах, но и в жирах и в жировых растворителях.

Определение керосина. Для обнаружения керосина на вещественных доказательствах его предварительно изолируют от того материала, на котором он находится. Наиболее часто применяемым способом изолирования керосина является перегонка его с водяным паром в специальном аппарате. Дистиллят при этом

собирается в стеклянный приемник. Керосин в дистилляте может находиться в виде слоя, отдельных капель и блесков, плавающих на поверхности. Дистиллят с запахом керосина извлекают эфиром, эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре, а остаток исследуют в ультрафиолетовых лучах: керосин дает голубую флуоресценцию. При отсутствии запаха дистиллят выливают из приемника, при этом на внутренних стенках его может находиться адсорбированный керосин, который и определяется по запаху.

Для изолирования из объекта керосина его рекомендуют извлекать эфиром, по испарении которого керосин, находящийся на дне сосуда, подвергается соответствующему исследованию.

Бензин вследствие высокой своей летучести не может сохраняться длительное время на предметах, на которые он попадает; в случаях же применения этилированного бензина на препаратах можно обнаружить свинец, являющийся продуктом разложения тетраэтилсвинца — составной части этиловой жидкости, добавляемой к бензину при его этилировании.

Для обнаружения свинца материал (пакля, тряпки, остатки обгоревшей массы и др.) подвергают минерализации серной и азотной кислотами или серной кислотой и пергидролем. В случае применения азотной кислоты после минерализации жидкость подвергают денитрации (формалином). Минерализат разбавляют десятикратным количеством воды. При наличии осадка его исследуют на свинец по методике, описанной на стр. 159.

Скопление лучистой (солнечной) энергии может явиться источником возникновения пожара в случаях, когда солнечные лучи проходят через стеклянные предметы, играющие роль собирательной линзы, а вещество, способное к воспламенению, будет находиться в точке, где эти лучи концентрируются (в фокусе). Горючие вещества под влиянием сконцентрированных солнечных лучей обугливаются и загораются в течение нескольких минут. Собирательными линзами могут являться пустые и наполненные жидкостями стеклянные бутылки, графины, колбы, шары, а также стекла для очков, линзы оптических и фотографических аппаратов, стеклянная черепица и все стеклянные предметы, содержащие пузырьки воздуха.

§ 2. Пожары от самовозгорания

Самовозгорание представляет собой воспламенение материала за счет происходящих в нем процессов, протекающих с выделением тепла. Самовозгоранию всегда предшествует самонагревание, которое, однако, не всегда сопровождается самовозгоранием. Самовозгорание наступает лишь тогда, когда температура в результате самонагревания достигнет температуры самовозгорания. Процесс самонагревания может начаться при различных температурах: от 10—20 до 200° и выше.

Чтобы процесс самонагревания перешел в самовозгорание, необходимо накопление образующегося тепла. Самонагревание, приводящее к самовозгоранию, может происходить в результате биологических, физических и химических процессов. Наиболее подвержены самовозгоранию следующие вещества: 1) растительные продукты; 2) жиры и масла; 3) древесина и древесный уголь; 4) сульфиды железа; 5) ископаемое топливо; 6) химические вещества и их смеси.

Самовозгорание растительных продуктов

При соответствующих условиях к самовозгоранию наиболее склонны следующие вещества: сено, трава, клевер, листва, солома.

При самовозгорании растительных продуктов вначале протекают биологические, а затем физико-химические процессы.

Э. Шварц разделяет процессы самовозгорания сельскохозяйственных кормовых продуктов на следующие четыре периода и дает каждому из них соответствующую характеристику (табл. 25).

Самовозгораться могут и недосушенные растительные продукты, в которых жизнедеятельность растительных клеток еще не прекратилась полностью, а также высушенные продукты после их увлажнения дождем, тающим снегом, грунтовой водой и даже туманом и росой. Однако считают, что более склонны к самовозгоранию недосушенные продукты, чем полностью высушенные и отсыревшие (сено). Растительные продукты способны самовозгораться лишь при хранении их в больших ку-

Данные о физических и химических процессах самовозгорания

Периоды	Возбудители процесса	Физические и химические процессы	Результаты этих процессов
I период. Биологические процессы	Клеточки растений, семена, грибки, микроорганизмы	Дыхание, прорастание, размножение	Появление тепла. Разогревание до 56—70°. Новые микроорганизмы и продукты распада
II период. Обугливание при невысокой температуре	Теплота 56—70° Уголь	Распад и сгорание соединений растительного и животного царства и продуктов их распада Поглощение парами и концентрация в нем кислорода воздуха	Вещество темнеет—делается коричневым. Появляются горючие газы и выделяется мелко раздробленный уголь Вследствие сгущения кислорода температура поднимается до 100—130°
III период. Обугливание при высокой температуре	Теплота 100—130° Теплота 200°	Высыхание вещества, образование большей его пористости и вследствие этого появление нового притока воздуха Сгорание растительных белков, жиров и крахмала	Интенсивное поглощение кислорода воздуха углем и повышение температуры до 130—200° Усиление обугливания, еще более интенсивное поглощение кислорода, усиление окислительных процессов и повышение температуры выше 200°
IV период. Процессы горения и самовозгорания	Теплота выше 200°	Обугливание клетчатки	Образование и тление легкозагорающего (пирофорического) угля при температуре 250—300°. Самовозгорание

чах и стогах, т. е. при условиях, способствующих накоплению тепла. Процессы, предшествующие самовозгоранию, развиваются в центре массы и протекают обычно длительное время (в течение нескольких недель) без каких-либо видимых наружных признаков, которые в виде пара, дыма и запаха появляются только за 1—2 дня до возникновения пожара.

Самовозгорание жиров и масел

Самовозгорание жиров и масел происходит в результате протекающих в них реакций окисления и полимеризации, сопровождающихся выделением тепла. Окислению и полимеризации подвергаются входящие в состав жиров и масел ненасыщенные жирные кислоты, по количеству которых и определяется способность отдельных жиров и масел к самовозгоранию. Количество ненасыщенных жирных кислот определяется так называемым йодным числом (число Гюбля), которое выражается в количестве граммов йода, вступающих в соединение с 100 г масла по месту ненасыщенной связи жирных кислот.

По степени опасности к самовозгоранию и по величине йодных чисел жиры и масла распределяются в такой последовательности: льняное (170—200), соевое (142—162), ореховое (140—160), конопляное (145—166), подсолнечное (114—119), хлопковое (101—116), касторовое (82—88) масла, тресковый жир (152—160), тюлений (122—162), дельфиний (99—127).

Чистые минеральные масла самовозгораться не могут.

Натуральные олифы более склонны к самовозгоранию, чем масла, из которых они приготовлены. Повышенная способность олиф к самовозгоранию объясняется присутствием в олифах сиккативов, ускоряющих реакции окисления и полимеризации.

Жиры и масла, находящиеся в сосуде или разлитые тонким слоем, самовозгораться не могут, так как для этого не имеется нужных условий; способность к самовозгоранию у них возникает тогда, когда поверхность соприкосновения их с воздухом будет достаточно большой и будет налицо возможность к накоплению образующегося тепла. Наибольшую поверхность соприкосновения с воздухом жира и масла приобретают при пропитывании ими тряпок, пакли, веревок, ваты, рогожи, шерсти и других подобных материалов, а условия накопления тепла создаются при нахождении этих материалов в компактном (скомканном) виде и в теплом помещении. Способность к самовозгоранию зависит также от количества пропитывающего волокнистые вещества жира и масла; при слишком малом или слишком большом

количестве их самовозгорания, как правило, не происходит. Быстрее оно наступает при содержании жиров и масел в количествах от 3 до 5%.

Самовозгорание промасленных волокнистых веществ зависит также от природы волокнистых веществ. Так, промасленные волокна животного происхождения (шерсть, шелк) являются более опасными в отношении самовозгорания, чем волокна растительные (хлопок, лен, пенька и др.). Самовозгоранию промасленных волокнистых веществ немало способствует плотность укладки, наружная теплота, в том числе и солнечные лучи, предварительное обугливание волокнистых веществ и степень влажности. Скорость самовозгорания бывает различной: от получаса до нескольких суток. При подозрении на возникновение пожара от самовозгорания промасленных тряпок и волокнистых веществ на химическую экспертизу следует направлять остатки материала с места происшествия для определения в них жиров и масел.

Самовозгорание древесины и древесного угля

Самонагревание древесины, необходимое для ее самовозгорания, начинается лишь при $130-150^{\circ}$ и сопровождается образованием угля, способного поглощать газы и окисляться с выделением большого количества тепла. Условием, способствующим самовозгоранию древесины, является минимальная отдача ею тепла, что может иметь место в тех случаях, когда скрытые деревянные конструкции долгое время подвергаются нагреву до высокой температуры, как, например, деревянные балки, перекрытия, уложенные в стене близко к дымоходу. Могут самовозгораться и деревянные балки, постоянно или периодически подвергающиеся действию лучистой теплоты лампы, паровой трубы, горячего воздуха и т. д. в результате образования самовозгорающегося «красного» угля.

Древесина при нагревании изменяется следующим образом: при 110° она теряет воду, высыхает и начинает выделять летучие вещества, имеющие запах; при $110-150^{\circ}$ древесина желтеет и еще сильнее выделяет летучие вещества, при $150-230^{\circ}$ древесина начинает приобретать коричневый оттенок и обугливаться; при $230-$

270°
обла
легко
обугл
при
древе
Д
даря
возду
шений
уголь
воспл
хране
нию)
менени
кучах.
Э.
способ
ность
калив
сушив
мельни
способ
двух с
раскры
уголь,
уголь
ломы,
и т. п.
горани
делает
собным
Спо
женные
этих сл
других
Са
Су
окисля
что при

270° образуется так называемый пирофорический уголь, обладающий большей поглотительной способностью и легко начинающий тлеть; при 270—300° происходит обугливание и образуется обыкновенный черный уголь; при 300—360° образовавшийся уголь воспламеняется и древесина загорается.

Древесный уголь может самовозгораться благодаря его способности поглощать своими порами газы воздуха и при этом окисляться. Более опасным в отношении самовозгорания является свежеприготовленный уголь, поры которого еще не заполнены, однако самовоспламениться может и старый уголь вследствие сохранения им способности к адсорбированию (поглощению) газов и окислению. Описаны случаи самовоспламенения угля на 13-й день хранения его в больших кучах.

Э. Шварц считает, что и старый уголь, потерявший способность к самовоспламенению, может эту способность вновь приобрести, если он будет подвергнут прокаливанию или увлажнению водой и последующему просушиванию или измельчению растиранием в ступках, на мельницах, путем трения при транспортировке и другими способами. Эту способность Шварц объясняет в первых двух случаях освобождением пор от газов, а в третьем — раскрытием новых пор. Самовозгоранию подвержен уголь, изготовленный не только из древесины, но и уголь из других органических веществ (из пробки, соломы, жмыха, виноградных выжимок, крови, льна, кожи и т. п.); костяной уголь наименее склонен к самовозгоранию. Пропитывание угля салом, маслом или олифой делает его, так же как и волокнистые вещества, способным к самовозгоранию.

Способны самовозгораться и древесные опилки, сложенные большой массой. Процесс самовозгорания в этих случаях протекает так же, как при самовозгорании других растительных веществ.

Самовозгорание сульфидов железа и ископаемого топлива

Сульфиды железа обладают способностью окисляться с выделением большого количества тепла, что при благоприятных условиях может повести к вос-

пламенению соприкасающихся с ними горючих веществ. В природе сульфиды железа встречаются в железной руде и в каменном угле в виде железного колчедана. Сульфиды железа могут образоваться также при нахождении в резервуарах и в аппаратах из железа веществ, содержащих сероводород или способных его выделять.

Пожары в результате окисления сульфида железа могут произойти при сливе нефти или нефтепродуктов, богатых сернистыми соединениями и хранившихся в железных емкостях. Эти пожары обычно возникают не тотчас, а спустя некоторое время, когда остатки жидкости, покрывающие имевшийся на стенках резервуара сульфид железа, испарятся, — тем самым будут удалены обстоятельства, препятствующие окислению сульфида железа. При наличии в освобождаемых резервуарах взрывоопасной концентрации горючих паров возникновению пожара от самовозгорания сульфида железа может предшествовать их взрыв.

Возникновение пожара от самовозгорания сульфида железа в резервуарах, заполненных нефтью или нефтепродуктами, исключается.

Ископаемое топливо. Самовозгораться могут не все виды ископаемых углей; этим свойством обладают бурый уголь и каменные угли, за исключением угля марки Т; антрацит, кокс и каменный уголь марки Т самовозгораться не способны.

Самовозгорание углей происходит за счет протекающих в них двух основных процессов: адсорбции и окисления. Вначале в угле идет адсорбирование его поверхностью паров и газов, сопровождающееся повышением температуры до 60° , а затем начинают развиваться не проявляющие себя до этого должным образом процессы окисления, которые при соответствующих условиях могут привести к самовозгоранию. Каждый из указанных процессов в отдельности к самовозгоранию привести не может, так как с повышением температуры адсорбирование понижается, а для развития реакций окисления требуется определенная температура (около 50°), создаваемая при адсорбции. В углях окислению подвергаются, с одной стороны, находящиеся в них примеси в виде серосодержащих органических веществ, сульфидов железа, а с другой — сама масса угля, в ча-

стности входящие в его состав неопредельные соединения. Самовозгорание возникает в результате окисления массы угля, но не сернистых соединений, так как тепла, выделяемого последними, для этой цели недостаточно. Однако сульфиды оказывают немаловажное влияние на самовозгорание; сульфид железа, переходя при окислении в сульфат железа, увеличивается в объеме и производит измельчение угля, в результате чего усиливается его окисление; кроме того, выделяя тепло, они способствуют окислению массы угля.

Самовозгоранию ископаемых углей способствует:
а) хранение их в больших штабелях, что приводит к накоплению необходимого тепла; б) перетирание (при транспортировке) и выветривание, приводящее к измельчению.

Торф, главным образом фрезерный, так же как и указанные на стр. 273 растительные продукты, способны к самонагреванию, переходящему в самовозгорание в результате происходящих в нем биологических и физико-химических процессов.

Самовозгорание химических веществ

К самовозгоранию способны многие химические вещества, причем этот процесс происходит или в результате воздействия на них воздуха или воды, или в результате взаимодействия их при смешивании друг с другом.

На воздухе самовозгораться могут многие вещества; наиболее известными из них являются: белый (желтый) фосфор, скипидар, сажа, алюминий, цинк, кобальт и некоторые другие металлы в виде пудры или пыли, а также ряд металлов в компактном состоянии (рубидий и цезий).

Фосфор (белый, желтый) на воздухе энергично окисляется с выделением большого количества тепла, приводящего к его воспламенению.

Источником возникновения пожаров может быть не только фосфор в твердом состоянии, но и его растворы в сероуглероде, при этом воспламенение происходит по испарении растворителя и может наступить через различные промежутки времени в зависимости от количества и концентрации примененного раствора.

При окислении фосфора происходит образование его ангидрида, который в виде белого налета может находиться на окружающих предметах. Этот налет для установления источника возникновения огня должен подвергаться химическому исследованию.

Металлическая пыль (алюминиевая, цинковая, кобальтовая и др.) является источником возникновения пожара вследствие ее способности подвергаться окислению, сопровождающемуся выделением тепла, в количестве, необходимом для ее воспламенения.

Из указанных пылеобразных металлических веществ наиболее распространенным является алюминиевая пыль, называемая пудрой.

Для предупреждения самовозгорания алюминиевую пудру перетирают с жирами, однако и эта пудра может самовозгораться после ее нагревания или обработки жирорастворяющими жидкостями. Влажность воздуха увеличивает опасность самовозгорания алюминиевой пудры.

Скипидар подобно жирам и маслам в результате его окисления может привести к самовозгоранию пропитанных им тряпок и волокнистых веществ.

Сажа заводского изготовления в первое время после ее получения, особенно при нахождении в подмокшем состоянии, способна в результате поглощения ею паров и газов самонагреваться, а затем и самовоспламеняться.

При действии воды самовозгораются или раскаляются с последующим воспламенением горючих веществ щелочные металлы (калий, натрий, рубидий и цезий), карбид кальция, фосфид кальция, негашеная известь, гидросульфит натрия, сульфид натрия и др.

Щелочные металлы (калий, натрий, рубидий и цезий) при взаимодействии с водой выделяют такое количество тепла, что может произойти при соответствующем объеме их воспламенение выделяющегося при этой реакции водорода.

Фосфид кальция (Ca_3P_2) при взаимодействии с водой дает самовоспламеняющийся фосфористый водород, который способен к самовозгоранию только в виде жидкой формы (P_2H_4).

Ка
воды
больш
воспла
реакци
ни во
выдел
менени
примес
как у
возгор
Не
пает в
ва теп
может
с нега
шее ко
трех ча
Изв
менени
весть,
складом
(дожде
Су
возгора
рия, ка
исходит
сульфид
способст
стояние
Веще
друг с
окислите
ностью
восплам
лоиды (
тый ки
калий, х
а вещес
щества
стружка,
церин, э
ацетон и
19 с. м.

Карбид кальция (CaC_2) при действии на него воды разлагается с выделением тепла, которое при небольших количествах последней может привести к воспламенению или взрыву выделяющегося при этой реакции ацетилена. При больших количествах воды ни воспламенения, ни взрыва не произойдет, так как выделяющееся тепло будет ею поглощаться. Воспламенение ацетилена может произойти также за счет примеси в карбиде кальция его фосфида, который, как указано выше, при действии воды выделяет самовозгорающийся фосфористый водород.

Негашеная известь (CaO), энергично вступает в реакцию с водой с выделением такого количества тепла, что происходит разогревание (до свечения); может произойти и воспламенение соприкасающихся с негашеной известью горючих материалов. Наибольшее количество тепла выделяется при смешивании трех частей извести и одной части воды.

Известны случаи возникновения пожаров от воспламенения тары, в которой хранилась негашеная известь, а также деревянных помещений, служивших складом для нее, как результат взаимодействия воды (дождевой, снеговой) с негашеной известью.

Сульфиды металлов. Больше всего самовозгоранию подвержены сульфиды натрия, калия, бария, кальция и железа. Самовозгорание при этом происходит за счет тепла, выделяющегося при окислении сульфидов металлов. Процессу окисления сульфидов способствует влажность или свежеприготовленное состояние их, в котором они выносятся на воздух.

Вещества, самовозгорающиеся при смешивании их друг с другом, должны обладать, с одной стороны, окислительными свойствами, а с другой — способностью гореть. Окислителями, могущими вызвать воспламенение органических веществ, являются галоиды (хлор, бром, йод, фтор), хлорная известь, сжатый кислород, азотная кислота, марганцовокислый калий, хромовый ангидрид, перекись натрия и др., а веществами, способными при этом загораться, вещества растительного происхождения (солома, сено, стружка, бумага, тряпки, вата и др.), скипидар, глицерин, этиленгликоль, метиловый и этиловый спирты, ацетон и т. д.

Химические реакции, протекающие между смешиваемыми веществами и сопровождающиеся выделением большого количества тепла, могут явиться в ряде случаев причиной возникновения пожаров. К числу таких случаев можно отнести следующие.

1. Воспламенение растительных веществ (лен, хлопок, солома, сено, деревянные опилки и стружки и т. д.) при действии на них концентрированной азотной кислоты.

2. Воспламенение деревянной тары при хранении в ней хлорной извести.

3. Воспламенение смеси перманганата калия с глицерином или этиленгликолем.

4. Воспламенение смеси перманганата калия с твердыми горючими веществами при действии на нее концентрированной серной кислоты или при ударе или трении.

5. Воспламенение смеси перекиси натрия с растворимыми в воде горючими жидкостями (метилловый спирт, ацетон и др.).

6. Воспламенение смеси перекиси натрия с порошкообразными веществами (алюминий, сера, уголь и др.) после увлажнения ее водой.

§ 3. Пожары от статического электричества и от взрывов газов, паров и пыли

Статическое электричество

При трении одного тела о другое создается поле высокой напряженности (статическое электричество), которое может обусловить появление искровых разрядов, могущих привести к воспламенению или взрыву горючих веществ.

Образование и скопление статического электричества может происходить в следующих случаях.

а) При скольжении ременной передачи по шкиву в процессе их работы; при этом в результате генерации может образоваться такое количество электричества, что может от него загореться газовая горелка.

б) При движении в потоке воздуха частиц пыли, при всклубливании их, а также при ударе этих частиц

о металлическую поверхность. Наэлектризованные частицы пыли могут дать искровой разряд и привести к воспламенению или взрыву находящихся в воздухе горючих газов, паров и некоторых видов пыли. Искусственная вентиляция усиливает электризацию пыли, так как при этом происходит увеличение скорости движения ее в потоке воздуха вне и особенно внутри вентиляционных каналов.

в) При движении автомашин на их корпусе и деталях накапливаются электрические заряды, обладающие зачастую столь высоким потенциалом, что они могут привести к воспламенению или взрыву горючих жидкостей в цистернах.

г) При выходе сжатого воздуха сварочных аппаратов из сопла баллонов. В случае загрязнения газа жидкостью или пылью могут происходить разряды статического электричества, результатом чего может явиться воспламенение газов или их взрыв.

Взрывы газов, паров и пыли

Взрывы представляют собой горение, протекающее мгновенно. Их могут давать, кроме известных твердых взрывчатых веществ, и горючие газы, пары и некоторые виды пыли в смеси с воздухом в соответствующей концентрации. Взрывная способность газов и паров повышается от присутствия в воздухе пыли. Взрывы могут возникать от многих причин, главными из которых являются: а) открытый источник огня, находящийся иногда в отдалении и даже в другом помещении; б) искры различного происхождения, в том числе и искры статического электричества. Взрыв от отдаленного источника огня происходит вследствие того, что газы, пары, а также пыль в силу их различного удельного веса по сравнению с воздухом или под влиянием тяги или под действием того и другого доходят до открытого источника огня и загораются. Образовавшееся пламя идет в обратном направлении к месту скопления газов (паров, пыли) и в случае наличия соответствующих условий происходит взрыв.

К веществам, дающим с воздухом взрывчатую смесь, относятся метан, ацетилен, пары бензина, некоторые виды пыли и многие другие вещества.

Метан в природе встречается в свободном состоянии в виде рудничного гремучего газа (в каменноугольных рудниках) как главная составная часть естественного газа, широко используемого в промышленности и в быту; он образуется также при гниении под водой различных веществ растительного происхождения (плоды, овощи, зерно, остатки растений и т. п.), в подвалах, канавах, в болотах, стоячих водоемах и т. д.

Строения, расположенные на участках, где идет образование и выделение метана, а также вблизи этих участков подвержены опасности взрывов, которые чаще всего наблюдаются в летнее время.

Взрывы метана могут происходить лишь при определенной его концентрации в воздухе; в чистом виде метан взрывчатыми свойствами не обладает.

Приведем данные зависимости опасности взрыва метана от его содержания:

Содержание метана (в %)	Результат
1—4	Взрыва не происходит
4—6	Слабый взрыв
6—9	Сильный »
9—10	Очень сильный взрыв
11—13	Сильный »
13—16	Слабый »
Свыше 16	Происходит вспышка

Ацетилен получается при действии воды на карбид кальция, применяется при автогенной сварке, обладает способностью легче по сравнению с другими газами загораться и является самым взрывчатым газом в смеси с воздухом, кислородом, азотом или в сжиженном состоянии. В отличие от других газов ацетилен способен образовывать взрывчатую смесь с воздухом почти во всякой пропорции: смесь, содержащая ацетилен в количестве 3%, является уже взрывчатой и остается таковой до содержания его до 80%. Самые сильные взрывы происходят при содержании ацетилена в воздухе в количестве 7—11%.

Бензин широко применяется в различных отраслях промышленности и в качестве горючего в двигателях внутреннего сгорания; пары его при содержании

их в воздухе от 2,6 до 7% обладают взрывчатыми свойствами; при содержании же их свыше 7% они загораются без взрыва.

Взрыв пыли. Взрывной способностью обладает пыль как органических веществ (мучная, сахарная, пробковая, эбонитная и т. д.), так и неорганических (металлическая, серная, минеральные краски и др.). Взрыв пыли органического происхождения происходит в две фазы: в первую фазу взвешенные в воздухе частицы ее воспламеняются и сгорают с образованием горючих газообразных веществ (окиси углерода, углеводородов); во вторую фазу происходит взрыв этих газообразных веществ.

По способности воспламеняться и давать взрывы пыли делят на три класса. К первому классу относят пыль сахара, декстрина, крахмала, какао, древесной муки, солода, овсяных отрубей, чая, муки пшеничной, цикория, эбонита и серы. Для воспламенения указанной пыли требуется сравнительно слабый источник огня (искра, пламя спички и т. п.); ко второму классу принадлежат пыли рисового помола, древесных опилок, кожи, жмыха, отрубей, горчицы, шеллака и шерсти. Для воспламенения пылей этого класса требуется источник воспламенения уже больших размеров и с более высокой температурой, например, вольтова дуга. Пыли третьего класса почти или совсем безопасны в отношении их взрывчатости и к ним относятся пыль сажи, ретортного угля, графита, кокса, антрацита и др.

Количество веществ, обладающих повышенной огнеопасностью, очень велико.

Для более широкого ориентировочного ознакомления с ними в приложении приводим таблицу веществ, обладающих повышенной огнеопасностью, заимствованную нами из руководства Э. Шварц «Пожары и взрывы от химико-технических причин». В настоящее время, однако, эта таблица не может считаться исчерпывающей (см. приложение).

ЛИТЕРАТУРА

Годжелло М. Г. Взрывы промышленных пылей и их предупреждение. Изд. МКХ РСФСР. М., 1952.

- Дроздов Н. Г. Статическое электричество в промышленности.
Госэнергоиздат. М., 1949.
- Демидов П. Г. Основы горения. Изд. МКХ РСФСР. М., 1951.
- Демидов П. Г. Горение веществ и способы тушения. Изд.
МКХ РСФСР. М., 1955.
- Тидеман Б. Г., Сциборский Д. Б. Химия горения. Гостранс-
издат. Л., 1934.
- Шварц Э. Пожары и взрывы от химико-технических причин.
Изд. НКВД РСФСР. М., 1929.
-

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ВЕЩЕСТВ, ОБЛАДАЮЩИХ ПОВЫШЕННОЙ ОГНЕОПАСНОСТЬЮ, И УСЛОВИЯ ЭТОЙ ОГНЕОПАСНОСТИ

Соответствующие сокращения обозначают: г—газ, пар;
ж—жидкость; не обозначенные этими сокращениями
вещества—твердые

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
1	Азид серебра	—	Как азотистое серебро
2	Азоимид (ж) »	Самовзрывается Взрывается	От всякой причины При нагревании вод- ного раствора с сереб- ром, со ртутью
3	Азота двуокись (г)	»	Со всеми легковоспла- меняющимися газами, па- рами
4	Азота закись (г) » » »	» Воспламеняется	С воздухом С нагретым фосфором, серой
5	Азотисто-мети- ловый эфир (ж)	Взрывается	От удара; при 66°
6	Азотисто-натри- евые соли	—	Как азотистокислый натрий
7	Азотистая кис- лота, крепкая, ды- мящая (ж) То же	Взрывается Воспламеняется	С сероводородом С органическими ве- ществами (см. нитросое- динения), со скипидаром, эфирными маслами, этил- фосфином, йодоводоро- дом
8	Азотноватистая кислота	Взрывается	От трения

Продолжение			
№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
9	Азотной кислоты ангидрит	Самовзрывается	При долгом хранении в тепле
10	Азотнокислые соли	Взрывается	С алкоголем (гремучие кислоты)
	То же	Воспламеняется	При 500—850° (селитра)
11	Азотнокислое золото	Взрывается	Нагретое с алкоголем (гремучая соль)
12	Азотнокислое серебро (ляпис)	»	То же
13	Азотнокислая ртуть	»	» »
14	Азотнометиловый эфир (ж)	»	От толчка; при нагревании
15	Алкоголь (винный спирт) (ж)	Самовзрывается	С марганцовой кислотой;
	То же	Взрывается	С хлорной кислотой Будучи нагрет с азотнокислым серебром (или ртутью) дает гремучекислые соединения; с марганцовокислым калием и серной кислотой С воздухом в горячем состоянии С окислителями от удара На воздухе
16	Алкоголь (г)	»	» »
17	Алюминий порошкообразный	»	» »
18	Алюминий-триэтил	Самовоспламеняется	» »
19	Алюминий триметил (ж)	Самовзрывается	» »
20	Алюминий-трипропил	»	» »
21	Аммиак (нашатырный спирт) (ж)	»	С хлором, если при этом образуется хлористый азот с йодом (йодистый азот)
	То же	Взрывается	С хлористым золотом, если образуется гремучее золото
22	Аммоний азотнокислый	Воспламеняется	Нагретый с уксусной кислотой
	То же	Взрывается	С органическими веществами
23	Аммоний азотнокислый	»	При 70°; от удара

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
24	Аммоний марганцовокислый	Взрывается	От удара
25	Ацетилен (ж)	»	От всякой причины
26	Ацетиленовые металлы	Самовзрывается	В соединении с серебром, медью, ртутью, или сухим путем
	То же	Взрывается	В соединении с теми же металлами, если соединения получены мокрым путем; от толчка; при 120°
27	Ацетилен (газ)	Самовзрывается	С хлором на солнечном свете и при введении хлора
	» »	Самовоспламеняется	С фосфористым водородом; при впуске ацетилена в хлор
	» »	Взрывается	С воздухом; при 480°; с кислородом; от удара, толчка, огня, искр, если давление значительно ниже 2 атм
28	Ацетилхромовая кислота	»	Самовоспламеняется при 140°
29	Ацетила перекись (ж)	»	При нагревании очень взрывчата
30	Ацетона перекись	»	От удара
31	Ацетон (ж)	»	С перекисью водорода; пары ацетона с воздухом взрывают
32	Бенгальский огонь	Самовзрывается	От саморазложения, если при изготовлении применять нечистые вещества
	То же	Взрывается	От трения; от удара
	» »	Воспламеняется	при 130—200°
33	Бензол (ж)	Самовзрывается	С марганцовой кислотой; с озоном, с кислородом; с надхлорной кислотой
34	Бензола пары (г)	Взрывается	С воздухом, от искры и огня, от электрических искр
35	Бензол сульфопероксид	»	При 53°

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
36	Бензол супероксид	Взрывается	При кипении
37	Бериллий-этил (ж)	Самовоспламеняется	На воздухе
38	Бор аморфный	Воспламеняется	При 300°
39	Бор триэтил (ж)	Самовзрывается	С кислородом
	» »	Самовоспламеняется	На воздухе
40	Бор триметил (г)	Самовзрывается	С кислородом; при быстром смешении с воздухом
	То же	Самовоспламеняется	На воздухе
41	Бром (ж)	Взрывается	С свинец-триэтилом; с этил-фосфином, с карбидом натрия
42	Бром-ацетилен (г)	Самовоспламеняется	На воздухе
43	Бромноватокислые соли	—	Как хлорноватокислые соли, но менее сильно
44	Бронзовые или металлические краски	Взрывается	С кислородом, перекисями, сильными кислотами; с водой образуют гремучий газ
45	Бурый уголь, пылеобразный	Самовоспламеняется	При 150°
46	Взрывчатая желатина	Взрывается	В замерзшем состоянии от толчка
	То же	Воспламеняется	При 270°
47	Виниловый спирт (ж)	Взрывается	При слабом нагревании и при всяком случае
48	Висмут триэтил (ж)	Самовоспламеняется	На воздухе
49	Висмут этилхлорид	То же	» »
50	Вода (ж)	Взрывается	В соприкосновении с раскаленными металлами, с калием, натрием, рубидием (с образованием гремучего газа); с алюминием и другими бронзами
	»	Раскаляется	В соединении с карбидом кальция, томас-шлаком, едкой известью эти вещества раскаляются

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
51	Водорода перекись (ж)	Самовзрывается	С ацетоном; с пылью с металлической пылью; с платиновой чернью (и губчатой платиной)
	То же	Взрывается	В концентрированном или кристаллическом состоянии при нагревании, при сильном движении; с воспламеняющимися парами и газами
	» »	Самовоспламеняется	В кристаллическом состоянии с металлическими порошками, с окислителями, перекисями, сильными кислотами, с хлопком, волокнистыми веществами, углем, влажной губкой
52	Водород (г)	Самовзрывается	С хлором на солнечном свету, на искусственном свету; с фтором даже в темноте; с воздухом или кислородом в присутствии губчатой платины; стеклянного порошка, мелкопористого угля
	»	Взрывается	С воздухом, кислородом, озоном, закисью азота, окислителями
53	Воздух жидкий (воздух Линде) (ж)	»	В жидком состоянии с органическими веществами, с окисью мезитила
54	Газ светильный (г)	»	При 647° с марганцовокислым калием и серной кислотой, с воздухом
	То же	Воспламеняется	С губчатой платиной
55	Газолин (ж)	Взрывается	С воздухом
56	Гидрид	»	С водой (гремучий газ)
57	Гидроксиламин	»	При 100°
58	Глицерин (ж)	—	См. Марганцовокислый калий
59	Гремучая ртуть	—	Как гремучее золото
60	Гремучая соль (бертолетова соль)	Взрывается	От удара; от нагревания (см. селитра)

№ п/п.	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
61	Гремучее золото	Взрывается	При нагревании от удара, трения, толчка, электрической искры, от сильных кислот
62	Гремучее (бертолетово серебро)	—	Как гремучее золото
63	Гремучекислые соли	—	» » »
64	Гремучий газ	Самовзрывается	При 674—700°
	» »	Взрывается	От огня; от электрических искр; от губчатой платины или тонкого металлического порошка
65	Диазоамидобензол	»	При нагревании
66	Диазоамидонафалин	»	При 100°
67	Диазобензойнокислый натрий	»	От нагревания
68	Диазобензоланилид	»	При 81°; от толчка
69	Диазобензоли-мид	»	От нагревания, от легкого толчка
70	Диазобензохлорид	»	От нагревания; от толчка
71	Диазобензолнитрит	»	От нагревания; от толчка; сильнее, чем гремучая ртуть
72	Диазобензол-сульфат	»	При 100°, от сильного толчка
73	Двуокись азота (ж)	»	С сероуглеродом
74	Диацетилен (г)	Самовзрывается	С влажными серебряными солями
75	Диацетилено-дикарболовая кислота	Взрывается	При 177°
76	Дийоддиацетилен	»	От нагревания
77	Динамит	Самовзрывается	В замерзшем состоянии (начиная с 8°)
	»	Взрывается	От быстрого нагревания; от взрывающихся веществ (гремучих солей)
78	Динитронафто-соли	»	От нагревания
79	Димеркураммоний окись	»	» »

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
80	Диметиламин	Взрывается	От огня, искр
81	Диметилфосфин	Самовоспламеняется	На воздухе
82	Дипропаргил (ж)	Взрывается	От нагревания; с медными или серебряными солями
83	Диэтилфосфин (ж)	Самовоспламеняется	На воздухе
84	Железная пыль или порошок	Самовзрывается	Если внесено на воздух в свежеприготовленном виде; смешанная в сыром виде с серой
85	Железо металлическое	Взрывается	Если раскалено, с небольшим количеством воды или пара (гремучий газ)
86	Железо сернистое	Самовоспламеняется	С органическими веществами (углем); в виде тонкого порошка и в сыром состоянии
87	Зажигательные пилюли	Самовзрывается	На солнце
	То же	Взрывается	От трения, толчка, падения
88	Золото азотно-кислое	»	Нагретое с алкоголем (гремучая соль)
89	Известь (жженая)	Самонакаливается	С водой (температура поднимается до 800°)
	То же	Воспламеняется	С влажными органическими веществами (соломой, сеном, деревом, бумагой, волокнистыми материалами)
90	Изоамилнитрат	Взрывается	В состоянии горячего пара
91	Индия закись	Раскаляется	На воздухе
92	Йод	Взрывается	При обливании аммиаком; со скипидаром; со свинцом-триэтилом
	»	Воспламеняется	С эфирными маслами
93	Йодноватокислые соли	—	Как хлорнокислые соли, но слабее
94	Йодвазоген	Взрывается	С аммиаком (йодистый азот)
95	Йодистый азот	Самовзрывается	По всякому поводу; на солнечном свете даже во влажном состоянии

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
96	Йодобензол	Взрывается	При 230°
97	Йодоводород (г)	Воспламеняется	С дымящейся азотной кислотой
98	Йодозобензол	Взрывается	При 210°
99	Йодозотолуол	»	При 178°
100	Йодотолуол (пара)	»	При 228°; ортоид-толуол при 210°
101	Какодил (ж)	Самовоспламеняется	На воздухе
102	Какодилсульфид	То же	» »
103	Калий азотистокислый	Взрывается	Нагретый в смеси с цианистым калием до 400°; с аммиачными солями
104	Калий хлорноватокислый	—	Как хлорноватокислые соли
105	Калий металлический	Самовзрывается	С водой, особенно теплой
	То же	Взрывается	С сероуглеродом; от давления, трения
	» »	Воспламеняется	Слабо нагретый; с водой; с влажными веществами
106	Калий сернистый	Самовоспламеняется	При внесении на воздух в свежеприготовленном виде; нагретый с углем
107	Калий перекись	—	Как перекись натрия
108	Кальций азотистокислый	—	На воздухе
109	Кальций азотистый	—	См. азотистый кальций
110	Карбиды	Взрывается	См. отдельные карбиды
111	Карбид железа	Воспламеняется	При 150°
	» »	Самовоспламеняется	В некоторых случаях
112	Карбид золота	Взрывается	От удара; от быстрого нагревания
113	» кальция	Раскаляется	С небольшим количеством воды (см. ацетилен) в закрытых сосудах
114	» калия	—	Как карбид натрия
115	» натрия	Раскаляется	В холодном виде; в углекислом газе; в сернистой кислоте
	» »	Взрывается	С парами брома; при отсырении от воды

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
116	Карбид урана	Взрывается	При ударе; при сильном трении взрыв дает воспламенение. С водой выделяет взрывчатые и горючие газы
117	Керосин (ж)	»	При нагревании в закрытых сосудах; в виде паров с воздухом
	»	Самовзрывается	С марганцовокислым калием, смешанным с серной кислотой
118	Квасцы	Самовоспламеняются	Свежепрокаленные с углем
119	Кислород жидкий (ж)	Взрывается	Со слабо нагретыми органическими веществами; с бронзами
120	Кобальта порошок (пыль)	Самовоспламеняется	На воздухе
121	Коллодий	Воспламеняется	Легко; опасен так же, как эфир
122	Коллодионный хлопок	Взрывается	При 186°
	То же	Воспламеняется	При 150°
123	Коллоидинин	—	Как коллодионный хлопок, но менее опасен
124	Кремневодород (г)	Взрывается	С воздухом, с хлором, с водородом
	То же	Самовзрывается	Если приготовлен не вполне чистым
125	Кремнехлороформ	Взрывается	Если слабо нагрет на воздухе
126	Ксилоидин	»	При нагревании
127	Лигроин (ж)	»	В виде паров в воздухе от огня, искры
128	Магний-диметил	Самовоспламеняется	На воздухе
129	Магний-йодметил	То же	» »
130	Магний-метил	» »	» »
131	Магний-этил	» »	» »
132	Марганец-линолеат	» »	В свежесажженном виде внесенный на воздух
133	Марганца водная закись	» »	Если после высушивания в водороде внести на воздух
134	Марганцовая кислота (ж)	Взрывается	При 65° в остальном, как хлорная кислота с органическими веществами

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
135	Марганцовой кислоты ангидрид	Самовоспламеняется	С органическими веществами
136	Марганцовокислые соли (см. глицерин)	Взрывается	При обработке серной кислотой и затем при соприкосновении с алкоголем, эфиром, бензином, сероуглеродом, керосином, эфирными маслами, воспламеняющимися газами, парами, органическими веществами
137	Масла жирные (ж)	Самовоспламеняется	В тканях, волокнистых веществах; при 210° дают воспламеняющиеся пары
138	Медь ацетиленистая	Взрывается	От толчка, удара; при 120°, см. ацетиленистые металлы
139	Метан (г)	Самовзрывается	С хлором на солнце
	»	Самовоспламеняется	С фосфористым водородом
	»	Взрывается	С воздухом, с кислородом; с разной пылью; при 650°
140	Метиламин (г)	Воспламеняется	От огня, искр
141	Метиловый спирт (ж)	»	В парообразном состоянии с воздухом от огня
142	Метиловый эфир	Взрывается	С хлорным газом
143	Мышьяк-диэтил (ж)	Самовоспламеняется	На воздухе
144	Мышьяк-диметил (ж)	То же	» »
145	Натрий азотистокислый	—	Как азотистокислый калий
146	Натрия перекись	Самовоспламеняется	С водой + анилин; с бензином, формальдегидом или эфиром, с влажной алюминиевой бронзой, фосфором, углем, глицерином, серой, ледяной уксусной кислотой, тонко разделенными органическими веществами (бумагой, тканями, деревом)
147	Натрий водородистый	То же	При отсырении кристаллов от воды
148	Натрий металлический	»	При 500°; в остальном подобен калию, но слабее

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
149	Нафтохинонхлоримид	Взрывается	При 130°
150	Нашатырный спирт (ж)	»	При продолжительном пропускании газообразного хлора (хлористый азот)
151	Нитроглицерин (ж)	Самовзрывается	При замораживании и быстром оттаивании
152	Нитрозомалоновая кислота	Взрывается	При плавлении
153	Нитрозофенол	»	От нагревания при 120°
154	Нитроманит (азотноманитовый эфир)	»	От удара; при 120°
		Самовзрывается	При долгом хранении от саморазложения
155	Нитрометан (ж)	Взрывается	В соединении с тяжелыми металлами
156	Нитронафтофен	»	При нагревании
157	Нитропарафин	—	Как нитрометан
158	Нитросахароза	Взрывается	От удара
159	Нитросоединения	Самовзрывается	Если не вполне чисты (см. отдельные нитросоединения)
	»	Взрывается	От удара, толчка, нагревания и т. д.
160	Нитрофенилацетилен	»	В соединении с металлами
161	Нитроформ	»	От нагревания
162	Нитроцеллюлоза	—	Как целлюлозонитраты
163	Нитроэритрит	Взрывается	От удара
	»	Воспламеняется	От нагревания
164	Озон жидкий (ж)	Самовзрывается	С горючими газами, парами
	» » »	Взрывается	При дистилляции
	» » »	»	С органическими веществами
165	Озотриазол (ж)	»	При нагревании
166	Окислители	»	С тонкими металлическими порошками (бронзой)
	»	Воспламеняется	С органическими веществами, минеральными маслами, эфирными маслами, скипидаром, светильным газом; воспламеняющимися парами при обработке окислителя серной кислотой

№ п/п.	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
167	Окись углерода (г)	Взрывается	В смеси с воздухом, от огня, искр, с влажным кислородом
168	Оксипикриновая кислота	—	Как стифниновая кислота (тринитрорезорцин)
169	Олово-тетраэтил	Воспламеняется	На воздухе
170	Органические вещества		Многие органические вещества (см. в тексте) не переносят присутствия химических соединений, приводим здесь следующие: С двуокисью хлора С хлором, если органические вещества пропитаны скипидаром, эфирными маслами; с ангидридом марганцовой кислоты; с сернистым железом; с перекисью натрия С солями хлорноватистой кислоты; с жидким воздухом, с пикриновой кислотой; с озоном и жидким кислородом; с перекисью водорода; с двуокисью хлора С хроматами + серная кислота; с хромовой кислотой, хлорноватистой кислотой, азотной кислотой (нитрирующая жидкость); с негашеной известью; с окислителями при трении При 320°
	То же	Самовзрывается	
	» »	Самовоспламеняется	
	» »	Взрывается	
	Органические вещества	Воспламеняется	
171	Пальмитиновая кислота	Взрывается	
172	Петролейный эфир (ж)	»	В виде паров с воздухом
	» »	Самовоспламеняется	С марганцовой кислотой; в остальном, как керосин
173	Пикраминовая кислота	Взрывается	От нагревания
174	Пикриновая кислота	»	В случае примеси пикриновокислых солей, если фальсифицирована органическими веществами (мукой и т. п.)

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
175	Пикриновокислые соли	Взрывается	С азотной кислотой; при быстром нагревании в закрытых сосудах От толчка, удара, трения, высушивания, нагрева; с горящими веществами
176	Пироксилин	»	При быстром, мгновенном нагреве; нагретый в закрытых резервуарах; при 139°; от толчка, трения, давления (если сильно высушен)
	Пироксилин	Самовзрывается	Если слишком нечист; если слишком пересушен, слишком спрессован
177	Пирофорные, самовозгорающиеся вещества	Самовоспламеняется	См. Сернистый калий (в тексте перечислено 37 веществ)
178	Платина губчатая	Накаливается	От пропускания водорода, светильного газа, паров эфира, бензина (причем загораются газы и пары)
179	Порох черный	Самовзрывается	От переменного нагревания и охлаждения; при отламывании от пороховой массы, покрывшейся коркой
	» »	Взрывается	При нагревании в закрытых сосудах
	» »	Воспламеняется	При 270°; от искры, огня, раскаленных веществ, толчка, удара, трения
180	Пропаргилловая (пропионовая) кислота	Взрывается	Спирт
181	Пропаргилловый спирт	»	С серебром, медью (соединения); при нагревании
182	Роданистые металлы	»	Растертые с хлоратами; с селитрой, при 400°
183	Ртуть азотистая	»	От трения, нагрева, толчка, удара; при 130°
184	» гремучая	—	См. гремучая ртуть
185	Рубидий	Самовоспламеняется	С водой

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
186	Рудничный газ (г)	—	См. метан
187	Сажа	Взрывается	Если находится в закрытом пространстве в виде взвешенной в воздухе пыли
	»	Самовоспламеняется	Свежеприготовленная, внесенная на воздух; хорошо перемешанная с серой, сернистым железом, маслами или жирами, в виде сажи из перегонных котлов рафинировальных заводов минеральных масел
188	Свинец пикриново-кислый	То же	Как краска на шелку, тканях
189	Свинец хлористокислый	» »	В смеси с серой
	То же	Взрывается	Истертый с серой, сернистыми металлами; при 100°
190	Свинец триэтил	»	С йодом, с бромом
	Свинец тетраэтил	Воспламеняется	На воздухе
191	Свинец окись красная	Взрывается	При распылении порошка краски на огне
192	Свинца двуокись	Самовоспламеняется	С серой или красным фосфором
	» »	Раскаляется	С сернистой кислотой
193	Селен	»	При нагреве до 100° температура повышается сама собой
194	Селен азотистый	Взрывается	Очень легко от удара, трения
195	Селитра (азотно-кислые соединения)	»	С поташом и серой от удара (гремучая соль), от нагрева; на раскаленных углях
	То же	Воспламеняется	При пропитке селитрой тканей, волокнистых веществ при 500—800°
196	Сера	Взрывается	В виде серного цвета с перекисью свинца; с хлорноватокислыми солями; с хлористокислым свинцом, нагретым фосфором (в истертом виде); с селитрой и поташом (как гремучая соль) от удара, нагревания

№ п/п.	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
	Сера	Самовоспламеняется	С сажой, с свежеприготовленным углем, с закисью азота
197	Серебро »	Самовзрывается Взрывается	С ацетиленом С щавелевой кислотой (как соль) при быстром нагреве
198	Серебро азотистое	»	От удара, нагрева
199	Серебро щавелекислое	»	От сильного нагрева
200	Сероводород (г)	Самовоспламеняется	С перекисями; с сильными кислотами, с металлической пылью (бронзами)
	» »	Взрывается	С дымящейся серной кислотой
201	Сероуглерод (ж)	Самовзрывается	Нагретый при 100—150° в парообразном состоянии, особенно в присутствии пыли
	» »	Взрывается	В парообразном состоянии с воздухом или кислородом, если пары под давлением; в истертом виде с калием, натрием; с двуокисью азота
	» »	Воспламеняется	С перекисями; с марганцовокислым калием + серная кислота
202	Содовые остатки	Самонакаливается	Вследствие содержания сернистого кальция
203	Спирт винный (ж)	—	См. алкоголь
204	Стифниновая кислота	Взрывается	От нагревания
205	Стифнинокислые соли	»	От нагревания (как и стифнаты)
206	Сукцинила перекись	»	От слабого прикосновения, от нагрева
207	Сурик свинцовый	—	См. окись свинца, красная
208	Сурьма сернистая	Взрывается	С бертолетовой солью от трения, толчка
209	Сурьма триэтиловая (ж)	Самовоспламеняется	См. триэтилстибин
210	Сурьма триметилловая (ж)	То же	См. триметилстибин

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
211	Сурмяноводород (г)	Самовзрывается	С течением времени от разложения
212	То же	Взрывается	От электрических искр
212	Теллур азотистый	»	От удара; при 200°
213	Терпентин (ж)	»	С йодом; с эфиром; с хлористым азотом; с фтористым азотом
	» »	Воспламеняется	С селитрой (нитрирующая жидкость); в хлорном газе; с окислителями, увлажненными серной кислотой
214	Тетроацетилендикарбоновая кислота	Взрывается	При всяком случае
215	Тетразол серебро или (медь)	»	От нагревания
216	Тринитроацетонитрил	»	При 200°
217	Тринитрофлорглюцин	»	При 150°
218	Триметиленстибин	Самовоспламеняется	На воздухе
219	Триоксин	Взрывается	При 155°
220	Триэтилвисмутин	»	При 150°
221	Триэтилфосфин (ж)	Воспламеняется	С кислородом, хлором, кислотами
222	То же	Взрывается	С кислородом
222	Триэтилстибин	Самовоспламеняется	На воздухе
223	Уголь в порошке	Взрывается	В виде взвешенной пыли от искр; с хлорной кислотой
	» »	Самовоспламеняется	При внесении свежепрокаленного угля на воздух; в случае плотной упаковки свежестертого угля; с закисью азота; с дымящейся азотной кислотой
224	Уксусная кислота (ледяная) (ж)	Взрывается	С хромовой кислотой; с перекисью натрия, с азотной кислотой
	То же	Воспламеняется	С азотнокислым аммонием; в случае высокой температуры паров

№ п/п.	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
225	Фейерверки	—	Как бенгальский огонь
226	Формальдегид (г)	Самовоспламеняется	С перекисью натрия
227	Фосфин (г)	То же	На воздухе вследствие содержащегося фосфористого водорода
228	Фосфин (ж)	» »	На воздухе
229	Фосфор красный, аморфный	Взрывается	С бертолетовой солью; при нагреве с хромокалиевой солью, при трении или нагреве с перекисью свинца, селитрой
	То же	Воспламеняется	Исключительно в случае примеси белого фосфора; при 240—260°
230	Фосфор белый, желтый	Самовзрывается	С окислителями, перекисями, сильными кислотами, серой (если фосфор нагрет)
	То же	Самовоспламеняется	Если в больших кусках по 0,5 кг; если очень измельчен
	» »	Воспламеняется	От слабого трения; при 45—60° с хлором; с закисью азота
231	Фосфор полусернистый	»	При 92—100°
232	Фосфороводород	Самовзрывается	С кислородом
	»	Самовоспламеняется	На воздухе; с хлорным газом
233	То же (г)	Самовзрывается	С кислородом в пространстве с разреженным воздухом
	» »	Самовоспламеняется	На воздухе в случае примеси жидкого фосфористого водорода; с хлорным газом; при 100°
234	Фосфороводород	То же	От удара; при 160°; с азотистой кислотой; с двуокисью азота
235	Фосфористый кальций	—	См. кальций карбофосфин
236	Фтор (г)	Самовзрывается	С водородом, даже в темноте
237	То же (ж)	Воспламеняется	С серой, селеном, фосфором, мышьяком даже при 187°

№ п/п.	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
238	Фтористый азот (ж) То же	Самовзрывается Взрывается	По всякому поводу; на солнечном свету При 90°; со скипидаром, каучуком, маслом, ворванью, жиром, мышьяком, сурьмой, фосфором, селеном, калием, аммиаком
239	Фтор (г)	Самовзрывается	С водородом даже в темноте
240	» (ж)	Воспламеняется	С серой, селеном, фосфором, мышьяком; с мышьяком уже при 187°
241	» Хлор (г)	Взрывается Самовзрывается	С антраценом С водородом (хлорный гремучий газ); с метаном, ацетиленом, этиленом, если эти газовые смеси освещены солнцем, или искусственным светом; с кремневодородом
	»	Самовоспламеняется	С фосфором, висмутом, мышьяком, сурьмой, листовым золотом, бронзовым порошком, железом и другими металлами, если они в мелко разделенном виде; с карбидом натрия; с парами эфира; с фосфористым водородом; с органическими веществами, погруженными в скипидар
	» »	Взрывается	При впуске в аммиак (образуется хлористый азот) с метиловым эфиром; с этилфосфином
242	Хлора дву- окись (ж) и (г)	»	С серой; с фосфором; с органическими веществами
243	Хлористый ацетилен (ж)	»	Тотчас после образования
244	Хлоргидрат	»	При слабом нагреве
245	Хлорное золото	»	С аммиаком (гремучее золото)
246	Хлористый азот (ж)	Самовзрывается	См. фтористый азот

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
247	Хлористый азот (ж) Хлорный гремучий газ (смесь хлора с водородом) (г)	Взрывается »	На солнце; на искусственном свете (при магнии)
248	Хлористый калий	»	От теплоты, на солнце, если хлористый калий находится в твердой таре
249	Хлорная кислота (ж) То же	Самовзрывается Взрывается	При хранении, спустя несколько дней (2—3) С бумагой; с углем; с эфиром, сероуглеродом, бензином, алкоголем; с горючими парами и газами; от огня, нагрева, толчка
250	Хлорноватая кислота (ж)	Роспламеняется	С органическими веществами
251	Хлорноватокислый калий	—	Как хлористый калий
252	Хлорноватокислые соли (калия и др.)	Взрывается	От слабого трения, толчка, удара, разлома; в смеси с органическими веществами (сахаром, мукой, пробкой, шеллаком и т. п.), от удара; в смеси с углем, серой, янтарем от нагрева; с серной кислотой (образуется четырехокись хлора); с цианистым калием; с роданистыми соединениями; с фосфором; с сернистой сурьмой
253	Хлора четырехокись (г) Хлора семиокись (ж)	— —	См. двуокись хлора См. хлорную кислоту
254	Холакрол (ж)	Взрывается	При 100°
255	Хроматы	Воспламеняется	С серной кислотой воспламеняют фосфор, керосин, эфир, светильный газ, пары
256	Хромовый ангидрид	Взрывается	С уксусной кислотой; с алкоголем

№ п/п.	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
257	Хромовый ангидрид	Воспламеняется	С органическими веществами
258	Хрома закись » Целлоидин	Самораскаляется Воспламеняется »	При трении При нагревании Легко; менее опасен, чем эфир
259	Целлюлозонитраты	—	См. пироксилин, коллодий, целлоидин, коллоидный хлопок
260	Целлюлоид »	Взрывается Воспламеняется	От удара; при 140°; в пылеобразном состоянии от искр, огня
261	Цианистый калий	Взрывается	От искр; от продолжительного слабого нагревания (от печей, лучей солнца)
262	Цианистого калия нитрит	»	При 450°; с хлорноватыми солями; с азотистокислым калием
263	Циклопентадиен	»	При 400°
264	Цинкизоамил (ж)	Самовоспламеняется	С крепкой серной кислотой, с азотной кислотой
265	Цинкизобутил (ж)	То же	На воздухе
266	Цинкметил (ж)	»	»
267	Цинковая пыль	Взрывается	»
268	Цинкпропил (ж)	Самовоспламеняется	На влажном воздухе, с водой, кислотами, образуя гремучий газ
269	Цинкэтил (ж)	То же	На воздухе
270	Цирконий (аморфный)	»	»
271	Щавелевокислое серебро	Взрывается	На воздухе, если свежеприготовлен
272	Этилен (г)	Самовзрывается	При быстром нагревании
273	» Этил азотно-кислый (ж)	Взрывается »	С хлором на солнечном свете
274	Этил азотистокислый (ж)	Самовзрывается	С воздухом; с кислородом
275	Этила перекись (ж)	Взрывается	При 87°
			При хранении, от саморазложения
			При 90°; с жирами, маслами при 75°

Продолжение

№ п/п	Название вещества	Степень огнеопасности	Условия проявленной огнеопасности
276	Этилфосфин (ж)	Взрывается	С бромом; с хлором; с дымящейся азотной кислотой
277	Эфир (ж)	Самовзрывается	С кислородом, озоном, скипидаром, хлорной кислотой, марганцовой кислотой
	» »	Самовоспламеняется	Пары эфира с хлорным газом
278	Эфирные масла (ж)	Воспламеняется	С йодом, с дымящейся азотной кислотой (см. скипидар)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
-----------------------	---

ГЛАВА I.

Судебнохимическая экспертиза бумаги

§ 1. Бумага, как материал для письма, и криминалистическое значение судебнохимического исследования ее	7
Историческая справка о материалах для письма и печати	7
Криминалистическое значение судебнохимического исследования бумаги	8
§ 2. Характеристика материалов, применяемых для изготовления бумаги	9
Волокнистые вещества бумаги	10
Проклеивающие вещества	13
Наполнители	15
Состав различных сортов бумаги по волокну	15
§ 3. Сравнительное исследование бумаги	15
Механические и физические признаки	17
Установление состава бумаги по волокну	28
Установление степени отбелики сульфитной целлюлозы	35
Исследование проклейки бумаги	37
Исследование минеральных веществ бумаги	41
Схема сравнительного исследования бумаги	45
Литература	46

ГЛАВА II.

Судебнохимическая экспертиза чернильных и карандашных штрихов, оттисков штампов и печатей, вытравленного текста в документах, экспертиза по выявлению нечитаемых текстов

§ 1. Криминалистическое значение этого рода экспертиз и разрешаемые ими вопросы	48
§ 2. Краткие данные о чернилах и об их составе	49
Черные чернила	51
Цветные чернила	54
Тушь	55
§ 3. Исследование чернильных штрихов	56
Установление вида черных чернил в штрихах	56
Сравнительное исследование чернил в штрихах	58
Исследование цветной туши	85
Схема исследования чернильных штрихов	86

§ 4. К вопросу установления давности чернильных штрихов	87
§ 5. Исследование карандашных штрихов	93
Краткие данные о карандашах	93
Установление вида карандашей в штрихах	94
Сравнительное исследование штрихов	94
Схема исследования карандашных штрихов	98
§ 6. Исследование оттисков штампов, печатей и штемпелей	99
Исследование оттисков резиновых штампов и печатей и обнаружение остатков материалов, при помощи которых производился перенос оттиска	99
Исследование оттисков штемпелей на белье	105
§ 7. Установление в документах следов травления и обнаружение веществ, использованных для этой цели	107
§ 8. Выявление нечитаемых текстов	114
Выявление невидимого текста	114
Выявление выцветших, вытравленных и вытертых текстов	116
Выявление залитого текста	117
Литература	118

ГЛАВА III.

Судебнохимическая экспертиза клея

§ 1. Криминалистическое значение экспертизы клея и вопросы, разрешаемые ею	120
§ 2. Классификация клеящих веществ и характеристика некоторых из них	121
Клеи растительного происхождения	122
Клеи животного происхождения	125
§ 3. Исследование клеящих веществ	128
Установление происхождения клея	128
Химическое исследование нерастворимого в воде клея	128
Химическое исследование клея, растворимого в воде	129
Сравнительное исследование декстринового и крахмального клея и клея из муки	132
Отличие глютиновых клеев (мездровый, костный и рыбий) от казеинового	134
Сравнительное исследование неводоупорных казеиновых клеев	135
Схема исследования клея на вещественных доказательствах	136
Литература	136

ГЛАВА IV.

Судебнохимическая экспертиза огнестрельных повреждений, огнестрельного оружия и боеприпасов к нему

§ 1. Криминалистическое значение экспертизы и основные вопросы, ею разрешаемые	137
Исследование порохов, копоти выстрела и нагара в канале ствола оружия	139
§ 2. Пороха и ударные составы, применяемые для снаряжения патронов к ручному огнестрельному оружию, и их краткая характеристика	139
§ 3. Установление вида пороха	145
Обнаружение зерен дымного пороха	145
Обнаружение зерен бездымного пороха	150

Сравнительное исследование бездымных порохов	151
Схема исследования порохов	153
§ 4. Химическое исследование при установлении расстояния выстрела	155
Обнаружение копоти выстрела дымным порохом	155
Оценка реакций на копоть выстрела дымного пороха	156
Обнаружение зерен бездымного пороха (сохранивших свою форму)	157
Обнаружение копоти выстрела бездымным порохом	157
Оценка методов обнаружения составных частей копоти выстрела бездымным порохом	167
Схема исследования копоти выстрела	168
§ 5. Химическое исследование при установлении входного отверстия	168
§ 6. Химическое исследование для установления в канале ствола оружия признаков произведенного из него выстрела	169
§ 7. К вопросу установления давности выстрела	172
§ 8. Установление вида пороха по копоти выстрела на преграде и по наличию нагара в канале ствола и в гильзе	174
§ 9. Установление использования зажигательной массы спичечных головок в качестве взрывчатого вещества при стрельбе из ручного огнестрельного оружия	175
§ 10. Химическое исследование дробы и картечи	178
Краткая характеристика дробы и картечи	178
Химическое исследование дробы	179
Оценка результатов химического исследования дробы	188
§ 11. Исследование пыжей	188
Краткая характеристика пыжей	188
Принципы исследования пыжей	189
Литература	191

ГЛАВА V.

Судебнохимическая экспертиза волокнистых веществ и некоторых изделий из них

§ 1. Криминалистическое значение экспертизы и основные вопросы, разрешаемые ею	193
§ 2. Краткие данные о некоторых волокнистых веществах, встречающихся в криминалистической практике	194
Природные целлюлозные волокна	195
Природные белковые волокна	197
Искусственные волокна	198
Синтетические и минеральные волокна	201
§ 3. Установление группы волокон	203
Предварительное изучение волокон в продольном положении и проба на термопластичность и горение. Сухая перегонка	203
Химическое исследование целлюлозных и белковых волокон	204
Оценка проб и химических реакций, применяемых при установлении групп волокон	206
§ 4. Установление вида целлюлозных волокон	207
Микроскопическое исследование при установлении вида волокон	207
Химическое исследование при установлении вида целлюлозных волокон	218

§ 5. Установление вида белковых волокон	223
Микроскопическое исследование	223
Химическое исследование белковых волокон	227
§ 6. Некоторые данные по исследованию синтетических волокон	228
Схема исследования волокон	233
§ 7. Исследование тканей	234
Структурные признаки тканей	234
Вид пряжи	238
Установление природы волокнистых веществ в тканях	239
Исследование окрашенных тканей по красителям. Классы красителей	241
Установления класса красителя на волокнах	243
Поверочные реакции и пробы при установлении класса красителя	247
Схема сравнительного исследования тканей	249
§ 8. Принципы исследования швейных ниток, веревок, ваты и пакли	249
Литература	253

ГЛАВА VI.

К судебнохимической экспертизе пятен, пыли и грязи

§ 1. Исследование пятен	256
§ 2. Исследование пыли и грязи	268
Литература	269

ГЛАВА VII.

Некоторые литературные данные по вопросу возникновения пожаров и возможности проведения судебнохимических исследований для установления причин их появления

§ 1. Пожары от непосредственного зажигания и от действия солнечной энергии	270
§ 2. Пожары от самовозгорания	273
Самовозгорание растительных продуктов	273
Самовозгорание жиров и масел	275
Самовозгорание древесины и древесного угля	276
Самовозгорание сульфидов железа и ископаемого топлива	277
Самовозгорание химических веществ	279
§ 3. Пожары от статического электричества и от взрывов газов, паров и пыли	282
Статическое электричество	282
Взрывы газов, паров и пыли	283
Литература	285
Приложение. Перечень веществ, обладающих повышенной огнеопасностью, и условия этой огнеопасности	287

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
12	4 сверху	(НО. SO ₂ .	(НО) ₂ SO
12	15 снизу	получается сода и сульфат [натрия.	получается сода и сульфид натрия.
12	3 снизу	Сульфит же натрия с водой	сульфид же натрия с водой.
57	21 сверху	раствора гипохлорида	раствора гипохлорита
64	5 в петите	а нитрат натрия	а нитрит натрия.
179	4 снизу	и исследуют на свинец	и исследуют на сурьму и олово
184	7 сверху	в—объем всей пробы (10 мл)	в—объем всей пробы (25 мл)
235	4 снизу	(рисунок 65)	(рисунок 66)
235	2 снизу	(рисунок 66)	(рисунок 65)
243	6 сверху	протравление красителем	протравные красители.
246	8 снизу	смесью воды и селитры	смесью соды и селитры

Зак. 6423.

Соколов Сергей Михайлович

**Судебнохимическая экспертиза материалов
документов, копоти выстрела, волокнистых
веществ и других вещественных доказательств**

Редактор *М. Д. Швайкова*

Техн. редактор *А. М. Миронова*

Корректор *К. И. Патарецкая*

Переплет художника *Б. И. Фомина*

Сдано в набор 9/VIII 1963 г. Подписано
к печати 4/XII 1963 г. Формат бумаги
 $84 \times 108^{1/32} = 9,75$ печ. л. (условных 15,99 л.),
15,93 уч.-изд. л. Тираж 5000 экз.
Т 14490 МН-73. Заказ 6423.

Медицина, Москва, Петроверигский пер., 6/8

Типография изд-ва «Горьковская правда»,

г. Горький, ул. Фигнер, 32.

Цена 90 коп.

алов
истых
ельств

у
сано
ги
л.),

6/8

а»,

90 коп.

МЕДИЦИНА
1964



CIVIC



THE BLACK TAPE PROJECT





THE **BLACK**
TAPE PROJECT

LA

КОФЕ
С СОБОЙ

2018

резидент
кофейной
карты
МОСКВЫ



КАННИБАЛ КОФЕ

ИП ИГОНИН ИВАН ЕВГЕНЬЕВИЧ
ИНН 132201958938 ОГРНИП 318132600027060

ЧАСЫ РАБОТЫ:

ПН - ПТ: 08:00 - 21:00

СБ - ВС: 09:00 - 21:00

WWW.DOGFRIENDLYMAP.RU
100%
DOG-FRIENDLY



Я
Хорошее
место

Выбор пользователей
Яндекса — 2019

119180, Г. МОСКВА,
УЛ. БОЛЬШАЯ ЯКИМАНКА, Д. 25

HUNGRY GIRL

ВИНО И МЯСО



ЧЕСТНЫЕ ЦЕНЫ 450-238,41

ВИНА от 340₽

СТЕЙК на двоих

1 кг 999₽

ВИНА от 340₽

СТЕЙК на двоих

1 кг 999₽



ВИНА от 340₽

СТЕЙК на двоих 1 кг 999₽



































HOTEL

HUNGRY GIRL

ВИНО И МЯСО



ЧЕСТНЫЕ ЦЕНЫ 450, 238, 41

ЧЕСТНЫЕ ЦЕНЫ 450, 238, 41

ЧЕСТНЫЕ ЦЕНЫ 450, 238, 41

ВИНА
ОТ

СТЕЙК
НА ДВОИХ

1 кг 999р

ВИНА
ОТ 340р

СТЕЙК
НА ДВОИХ

1 кг 999р

ВИНА
ОТ 340р

СТЕЙК
НА ДВОИХ 1 кг 999р



КАННИБАЛ КОФЕ







Нажмите Esc, чтобы выйти из полноэкранного режима



ALONE
DARK



● В ЭФИРЕ





Проект
Правительства
Москвы

moscowseasons.com
#московские сезоны
#временаиэпохи

0091-Ф

9-13
июня



0+

Московский исторический
фестиваль

Времена и эпохи

Победы России

mosd.ru



VK Клипы



EVA.RU

ИЗВЕСТИЯ













8:06 / 1:29:03







T

●

12

ma



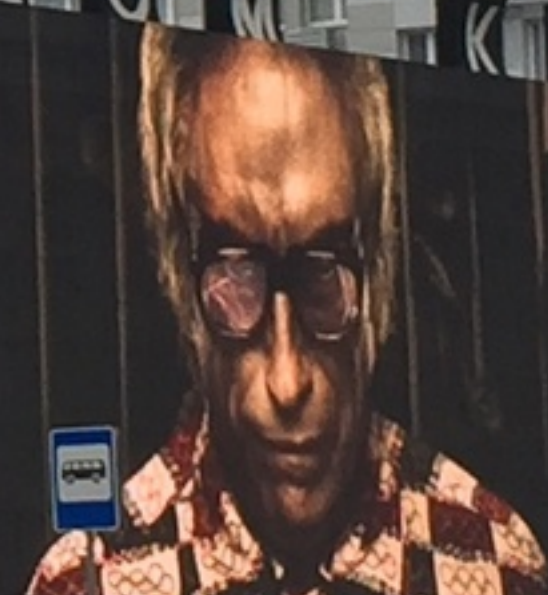


ökko
ОНЛАЙН-КИНОТЕАТР

МОСКОВСКИЙ

ЧИКАТИЛ

ökko
ОНЛАЙН-КИНОТЕАТР



ЧИКАТИЛ
НЕ БОЙСЯ
ФИНАЛЬНЫЙ СЕЗОН
С 17 МАРТА

ökko
ОНЛАЙН-КИНОТЕАТР

ИНВЕНТАРЬ

ВЫХОД

НАСТРОЙКИ

ВЫЙТИ

ОДИНОЧНАЯ ИГРА



Gott mit uns!



1 Снайпер



+ ДОБ

**ВСЕГДА
не верьте
тому что
кажется,
верьте
ТОЛЬКО
доказательствам.**



Чарльз Диккенс. «Большие надежды» 1861 г.